N° enregistrement

au CNRS

THESE DE DOCTEUR-INGENIEUR

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

- PARIS 6 -

PAR PATRICK GUYOT

POUR OBTENIR LE TITRE DE:

DOCTEUR-INGENIEUR

SUJET DE LA THESE:

NOUVEAUX AMORCEURS DILITHIENS ET TRILITHIEN STEREOSPECIFIQUES ET COPOLYMERISATION DE L'ISOPRENE ET DE L'ETHYLENE.

SOUTENUE LE : 8 DECEMBRE 1976 76

DEVANT LE JURY COMPOSE DE :

M P	SIGWALT	PRESIDENT
M E	MARECHAL	EXAMINATEUR
M M	FONTANILLE	"
M	KEPES	"

N° enregistrement

au CNRS

THESE DE DOCTEUR-INGENIEUR

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

- PARIS 6 -

PAR PATRICK GUYOT

POUR OBTENIR LE TITRE DE:

DOCTEUR-INGENIEUR

SUJET DE LA THESE:

NOUVEAUX AMORCEURS DILITHIENS ET TRILITHIEN STEREOSPECIFIQUES ET COPOLYMERISATION DE L'ISOPRENE ET DE L'ETHYLENE.

SOUTENUE LE : 8 DECEMBRE 1976

DEVANT LE JURY COMPOSE DE :

M P	SIGWALT	PRESIDENT
M E	MARECHAL	EXAMINATEUR
M M	FONTANILLE	"
M	KEPES	"

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A mes parents,

A ma femme et ma fille, Marie.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de l'Université Pierre et Marie Curie.

Je remercie Monsieur le Professeur Pierre SIGWALT de m'avoir accueilli dans son laboratoire. Je lui suis tout particulièrement reconnaissant de son appui et de ses conseils qui m'ont permis de mener à bien cette thèse.

Je suis très obligé à Monsieur le Professeur Ernest MARECHAL de bien avoir voulu faire partie de mon jury.

Ma très vive gratitude va à Monsieur le Professeur Michel FONTANILLE qui a guidé et suivi ces recherches et qui a su me redonner du courage dans les moments difficiles.

Je suis également très reconnaissant à Monsieur KEPES, Directeur-Adjoint des Recherches de C.D.F. CHIMIE, de sa présence dans mon jury et à travers lui, j'aimerais exprimer mes remerciements à la SOCIETE CHIMIQUE DES CHARBONNAGES DE FRANCE pour m'avoir soutenu financièrement pendant cette période.

Je tiens aussi à remercier Messieurs Jean-Claude FAVIER et Thierry LANOYE qui m'ont enseigné en particulier l'art du "soufflage de verre".

Que tous les membres du Laboratoire trouvent ici ma reconnaissance pour le climat amical qu'ils ont su créer et Madame Annie KRIVOKAPIC et Madame PEINADO pour la réalisation matérielle de ce mémoire.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548120_0008

S O M M A I R E

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE..... 1

I - INTRODUCTION..... 1
II - LES ELASTOMERES THERMOPLASTIQUES..... 3
III - POLYMERISATION ET COPOLYMERISATION ANIONIQUES DE L'ETHYLENE..... 8
IV - POLYMERISATION ANIONIQUE DES DIENES..... 14
V - LES AMORCEURS ORGANOLITHIENS BIFONCTIONNELS..... 24

CHAPITRE II : RESULTATS ET DISCUSSION..... 30

1 - NOUVEAUX AMORCEURS ORGANOLITHIENS BIFONCTIONNELS..... 30
2 - CONCEPTION DE LA NOUVELLE FAMILLE D'AMORCEURS..... 31
3 - SYNTHESE DES COMPOSES "PRECURSEURS" : LES BIS-(PHENYL-VINYLEDENYL)-α,ω ALCANES..... 36
4 - SYNTHESE DES AMORCEURS ORGANOLITHIENS..... 40
5 - FONCTIONNALITE DE CES NOUVEAUX AMORCEURS..... 47
6 - MICROSTRUCTURE DES POLYISOPRENES OBTENUS A PARTIR DE L'AMORCEUR 1 57
7 - CONCLUSION..... 67
8 - AUTRES AMORCEURS ORGANOLITHIENS MULTIFONCTIONNELS ET STEREOSPECIFIQUES 67
9 - CONCLUSION..... 86
10 - "COPOLYMERES ETHYLENE-DIENE"..... 88
11 - CONCLUSION GENERALE..... 104

CHAPITRE III : TECHNIQUES EXPERIMENTALES..... 106

1 - PURIFICATION DES SOLVANTS..... 106
2 - PURIFICATION DES MONOMERES..... 107
3 - PURIFICATION DE L'AGENT COMPLEXANT : TMEDA..... 108

4 - PURIFICATION ET DOSAGE DES BUTYLLITHIUMS SECONDAIRES ET TERTIAIRES..... 108
5 - MESURE DES CONCENTRATIONS EN POLY(DIENYLLITHIUM)... 110
6 - SPECTRES DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE..... 111
7 - MESURES DES MASSES MOLECULAIRES..... 112
8 - SYNTHESE DES AMORCEURS ORGANOLITHIENS.....
9 - OLIGOMERISATION ET POLYMERISATION DE L'ISOPRENE AVEC LES AMORCEURS ORGANOLITHIENS..... 114
10 - COPOLYMERISATION DE L'ETHYLENE SOUS PRESSION..... 116
11 - SYNTHESES..... 119

BIBLIOGRAPHIE.....

LISTE DES TABLEAUX

Page

Tab. 1 : Masses moléculaires des polyéthylènes préparés par LANGER (10)..... 9

Tab. 2 : Influence du solvant et de la température sur les masses moléculaires du polyéthylène préparé anioniquement..... 10

Tab. 3 : Microstructures du polyisoprène et du polybutadiène avec le contre-ion lithium dans différentes conditions.. 17

Tab. 4 : Microstructures du polyisoprène et du polybutadiène avec les contre-ions sodium et potassium..... 18

Tab. 5 : Degrés d'association et ordres cinétiques correspondants des polyisoprènyllithium et polybutadiènyllithium..... 21

Tab. 6 : Caractéristiques des polyisoprènes synthétisés avec l'amorceur 1 50

Tab. 7 : Analyse d'un chromatogramme de C.P.G..... 53

Tab. 8 : Indices de polymolécularité $I = \overline{M_p}/\overline{M_n}$ analysés par C.P.G. 54

Tab. 9 : Indices de polymolécularité $I = \overline{M_p}/\overline{M_n}$ des polyisoprènes obtenus avec l'amorceur 1 55

Tab. 10 : Caractéristiques des copolymères SIS..... 56

.../...

Tab. 11 : Déplacements chimiques en RMN ^{13}C du polyisoprène Réf. 00..... 59

Tab. 12 : Déplacements chimiques en RMN ^{13}C du polyisoprène d'après (78)..... 60

Tab. 13 : Déplacements chimiques calculés en RMN ^{13}C, des carbones des motifs vinyliques (1,2 et 3,4) du polyisoprène..... 61

Tab. 14 : Déplacements chimiques observés en RMN ^{13}C pour le polyisoprène réf. 00..... 62

Tab. 15 : Microstructure déterminée par RMN ^{13}C du polyisoprène réf. 00..... 62

Tab. 16 : Déplacements chimiques observés en RMN ^{13}C du polyisoprène réf. 13..... 63

Tab. 17 : Microstructure déterminée par RMN ^{13}C du polyisoprène réf. 13..... 63

Tab. 18 : Déplacements chimiques en RMN ^{1}H du polyisoprène..... 64

Tab. 19 : Microstructures déterminées par RMN ^{1}H des polyisoprènes préparés avec l'amorceur 1 65

Tab. 20 : Microstructure déterminée par RMN ^{1}H du polyisoprène préparé avec n-BuLi/hexane d'après (35) et (33)..... 66

Tab. 21 : Microstructure déterminée par infrarouge du polyisoprène réf. 13 d'après (25)..... 66

Tab. 22 : Caractéristiques des polyisoprènes préparés avec l'amorceur 2 71

Tab. 23 : Caractéristiques des polyisoprènes préparés avec l'amorceur 3 85

.../...

Page

Tab. 24 : Caractéristiques concernant la copolymérisation de l'éthylène et de l'isoprène..... 93

Tab. 25 : Pourcentage d'unités 3,4 dans le polyisoprène avant et après copolymérisation..... 98

Tab. 26 : $\overline{DP}_n$ théoriques du polyéthylène..... 102

LISTE DES FIGURES

Fig. 1 : Spectre RMN ^{1}H du diphényl-2,7 octodiène-1,7

Fig. 2 : Spectre RMN ^{1}H du diphényl-2,11 dodécadiène-1,11

Fig. 3 : Spectre UV de la solution de diphényl-2,7 octodiène-1,7 et de ter-BuLi en quantité stoechiométrique.

Fig. 4 : Spectre UV dans le THF du dilithio-4,9 diphényl-4,9 tétraméthyl-2,2,11,11 dodécane

Fig. 5 : Ln $(A_o-u) = f(t)$ pour l'addition du ter-BuLi sur le diphényl-2,11 dodécadiène-1,11.

Fig. 6 : Fonctionnalité de l'amorceur 1 : le dilithio-4,13 diphényl-4,13 tétraméthyl-2,2,15,15 hexadécane.

Fig. 7 : Chromatogrammes (C.P.G.) des polyisoprènes préparés à partir de l'amorceur 1 (sauf réf. 00).

Fig. 8 : Chromatogrammes (C.P.G.) des copolymères SIS préparés à partir de l'amorceur 1.

Fig. 9 : Courbes gausso-logarithmiques.

Fig. 10 : Courbes gausso-logarithmiques.

Fig. 11 : Spectres RMN ^{13}C des polyisoprènes cis-1,4 naturel et trans-1,4 naturel d'après DUCH et GRANT (77).

Fig. 12 : Spectre RMN ^{13}C du polyisoprène réf. 00.

.../...

Fig. 13 : Spectre RMN ^{13}C du polyisoprène réf. 13.

Fig. 14 : Spectre RMN ^{1}H du polyisoprène réf. 13

Fig. 15 : Spectre RMN ^{1}H du caoutchouc naturel.

Fig. 16 : Spectre infrarouge du polyisoprène (réf. 13) dans CS_2

Fig. 17 : Spectre RMN ^{1}H du bis-(isopropènyl-4 phényl)-1,2 éthane.

Fig. 18 : Spectre RMN ^{1}H du tris-(isopropènyl-4 phényl)-1,1,1 éthane.

Fig. 19 : Fonctionnalité de l'amorceur 2 : le bis-|(diméthyl-2,2 lithio-4 pentyl)-4 phényl|-1,2 éthane.

Fig. 20 : Spectre UV de la solution de tris-(isopropènyl-4 phényl)-1,1,1 éthane.

Fig. 21 : Spectre UV dans le THF du tris-|(diméthyl-2,2 lithio-4 pentyl) -4 phényl|-1,1,1 éthane.

Fig. 22 : $Ln(A_o-u) = f(t)$ pour l'addition du ter-BuLi sur le tris-(isopropènyl-4 phényl)-1,1,1 éthane.

Fig. 23 : Fonctionnalité de l'amorceur 3 : le tris-|(diméthyl-2,2 lithio-4 pentyl) -4 phényl|-1,1,1 éthane.

Fig. 24 : Courbe donnant le nombre de moles d'éthylène pur par litre en fonction de la pression.

Fig. 25 : Courbe $n = f(C.t)$.

Fig. 26 : Chromatogrammes des "copolymères éthylène-diène".

Fig. 27 : Spectre RMN ^{1}H de l'échantillon réf. 45.

Fig. 28 : Métallation de la TMEDA par n-BuLi dans l'hexane à 25°C d'après (87)

Fig. 29 : A.T.D. de l'échantillon 43.

Fig. 30 : Appareil pour l'oligomérisation de l'isoprène.

Fig. 31 : Autoclave pour la polymérisation anionique de l'éthylène sous pression.

Fig. 32 : Appareil pour la purification des butyllithiums secondaire et tertiaire.

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I - INTRODUCTION

Les élastomères thermoplastiques sont des polymères dont les propriétés sont très voisines de celles des caoutchoucs vulcanisés, mais qui peuvent être injectés ou extrudés de la même manière que les thermoplastiques.

La famille d'élastomères thermoplastiques, dont la production est la plus développée, est constituée par des copolymères triséquencés ABA poly(vinyl-b-diène-1,3), tels que les SBS poly(styrène-b-butadiène). Ce type de composés est préparé par polymérisation anionique.

Mais les séquences polystyrène ne permettent pas une utilisation convenable au-delà de 60°C. Il est donc apparu intéressant de substituer au polystyrène du polyéthylène. Toutefois la faible réactivité de l'éthylène en polymérisation anionique impose la synthèse préalable de polydiènyldilithiums stéréoréguliers (la stéréorégularité est indispensable pour de

bonnes propriétés élastiques) et la copolymérisation sous pression d'éthylène.

Après avoir rappelé dans le Chapitre I, les propriétés physiques des élastomères thermoplastiques,les grandes lignes de la polymérisation anionique de l'éthylène et de l'isoprène et la préparation des composés dilithiens existants, nous présentons nos résultats au Chapitre II.

Ils concernent essentiellement la synthèse, par une voie originale, de nouveaux amorceurs dilithiens et trilithien stéréospécifiques dans la polymérisation de l'isoprène.

Puis, nous étudions la copolymérisation anionique de l'éthylène et nous tentons d'élucider la structure des composés obtenus.

II - LES ELASTOMERES THERMOPLASTIQUES

1) Définition

Ce sont des polymères ayant des propriétés caoutchoutiques qui diffèrent des caoutchoucs traditionnels par l'absence de réticulation, réalisée au moyen de liaisons covalentes entre les chaînes élastomères. Ils peuvent donc être mis en oeuvre tout aussi facilement que les autres thermoplastiques, notamment par injection et extrusion. Leurs propriétés sont proches de celles des caoutchoucs vulcanisés. Elles sont dues à l'intervention d'une réticulation de nature physique, conférant à ces élastomères une bonne résistance au fluage. Toutefois cette réticulation est thermolabile et les caractéristiques de ces matériaux s'effondrent donc au-dessus d'une certaine température, permettant la mise en oeuvre.

2) Morphologie des élastomères thermoplastiques

Les élastomères thermoplastiques sont en général des copolymères séquencés, linéaires ou greffés. Le comportement thermomécanique des copolymères séquencés est relié à leur morphologie à l'état solide. Constitués de séquences de polymères incompatibles, ils présentent le phénomène de séparation de phases, pour lequel l'une des séquences est dispersée dans une matrice continue formée par l'autre séquence. En fonction de ce phénomène, on aura des élastomères thermoplastiques lorsque la phase dispersée sera constituée d'une séquence rigide (cristalline ou vitreuse), et lorsque la matrice sera constituée par la séquence élastomère. Le phénomène de séparation des phases pour des mélanges d'homopolymères résulte des interactions entre les unités monomères M_1 et M_2 constituant respectivement les séquences A et B d'un copolymère séquencé A-B . Le mélange de A et B est homogène lorsque l'enthalpie libre de mélange ΔG est négative

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

La différence de comportement entre les copolymères séquencés

(AB, ABA, ...) et les mélanges d'homopolymères ne résulte pas d'une différence des chaleurs de mélange ΔH ($\Delta H > 0$ en général), qui peuvent être traitées d'une façon tout à fait analogue dans les deux cas, mais de l'entropie de mélange.

KRAUSE [1,2] en a donné une expression théorique, en supposant que toutes les chaînes étaient isomoléculaires et présentaient la même composition et la même distribution de séquences. Il a introduit un deuxième terme $\Delta S_{désordre}$, représentant la diminution d'entropie liée à l'immobilisation des alternances AB à l'interface, supposée parfaite, des phases

$$\frac{\Delta S}{k} = \text{Ln}(V_A)^{V_A} (V_B)^{V_B} - 2\,(m-1)\,\frac{\Delta S_{désordre}}{R} + \text{Ln}\,(m-1)$$

où

- V_A et V_B sont les fractions volumiques de M_1 et M_2
- k la constante de BOLTZMANN.
- m le nombre de séquences dans le polymère
- $-\frac{\Delta S_{des}}{R}$: la diminution d'entropie quand un motif de copolymère est immobilisé.

De cette formule, on peut tirer quelques conclusions quant à l'incidence de certains paramètres sur la séparation des phases et donc sur les propriétés physiques des copolymères.

La séparation des phases devient plus difficile quand le nombre de séquences croît (m croît) pour un copolymère de masse donnée.

Pour une même composition et un même nombre de séquences, la séparation des phases devient plus aisée quand la masse moléculaire moyenne s'accroît.

Pour des macromolécules de même longueur et ayant le même nombre

de séquences, un copolymère avec $V_A = 0,25$ et $V_B = 0,75$ conduit moins facilement à une séparation de phase que cleui avec $V_A = V_B = 0,50$.

$\Delta S_{désordre}$ est fonction des différences de nature chimique des séquences.

Ainsi, pour le copolymère ABA poly(styrène-b-butadiène),on constate une séparation des phases pour $M_A = 5000$, si $M_B = 50.000$, tandis que le copolymère multiséquencé $(AB)_n$ poly(carbonate-bisphénol-A-b-polydiméthylsiloxane)présente le même phénomène pour $M_A \simeq 100$ et $M_B = 1.500$.

MEIER [3] a pu aussi prévoir les dimensions des nodules sphériques de polystyrène dans le cas du copolymère AB poly(styrène-b-butadiène) en fonction du poids moléculaire et montrerainsi que, deux homopolymères sont moins miscibles lorsqu'ils sont séparés que lorsqu'ils sont engagés dans des copolymères séquencés.

3) Paramètres influençant les propriétés physiques dans les copolymères séquencés poly(vinylique-b-diène).

1 - STRUCTURES DES ELASTOMERES THERMOPLASTIQUES

On pourrait se demander quelle était la combinaison (AB, ABA, BAB.... ; A = polystyrène ; B = polybutadiène) aboutissant aux meilleures propriétés mécaniques. MATSUO et coll. [4, 5] ont étudié systématiquement ce problème et leurs résultats sont consignés ci-dessous

Poly(styrène-b- butadiène)	Elongation à la rupture %
AB	2
BAB	2
ABA	70
ABAB	23

* : $\frac{(\text{Styrène})}{(\text{Butadiène})} \quad \frac{60}{40}$

On voit ici que c'est la structure ABA qui donne le meilleur comportement élastique. Les domaines vitreux A, agissent comme des points

de réticulation pour la phase élastique B . Le réseau élastomère doit sa cohésion à des interactions intermoléculaires de nature physique qui se trouvent affaiblies lorsque la température est supérieure à la température de transition vitreuse des séquences A .

2 - MASSES MOLECULAIRES ET COMPOSITION DES COPOLYMERES

Pour une composition constante du copolymère , les courbes de traction sont inchangées pour des masses moléculaires moyennes comprises entre 60.000 et 150.000 [6, 7].

De même, pour une masse moléculaire globale de l'ordre de 70.000[7], les copolymères ABA poly(styrène-b-butadiène) se comportent comme des caoutchoucs vulcanisés lorsque le pourcentage de styrène est compris entre 25 et 40 %.

3 - HETEROGENEITE DES MASSES MOLECULAIRES[7]

La dispersion des masses pour les séquences A et B n'entraîne pas de différences notables dans les propriétés mécaniques. Seule, une polymolécularité élevée de la séquence B diminue quelque peu la charge à la rupture.

4 - IMPURETES DANS LES COPOLYMERES ABA POLY(STYRENE-b-BUTADIENE)[7]

Les méthodes de synthèse de ces copolymères introduisent des quantités plus ou moins importantes d'homopolymères A ou B , et de copolymère biséquencé AB . Si, la présence des homopolymères n'affecte que très légèrement les propriétés mécaniques du copolymère ABA , celle d'un copolymère biséquencé AB , à des concentrations mêmes faibles (5 % en poids) influe notablement sur ces mêmes propriétés.

En particulier, l'abaissement de la charge à la rupture est logique, dans la mesure où l'introduction d'un copolymère biséquencé AB revient à la rupture de points de vulcanisation physique.

5 - MISE EN OEUVRE DES ELASTOMERES THERMOPLASTIQUES

On a récemment étudié [8] l'influence des méthodes de mise en oeuvre (moulage, extrusion, évaporation à partir d'une solution diluée) sur les propriétés mécaniques. Les structures, montrant le plus nettement le phénomène de ségrégation, sont obtenues par évaporation à partir d'une solution ou après un très long temps de recuit (1 mois).

4 - Conclusion

Nous venons de voir pourquoi les copolymères ABA , où A et B représentent respectivement une séquence rigide et une séquence élastique, donnent naissance aux élastomères thermoplastiques ayant les meilleures propriétés mécaniques.

La synthèse de tels copolymères présentant des structures bien définies, ne peut se faire qu'à l'aide de la polymérisation anionique en milieu homogène.

On peut distinguer trois types d'approches suivant l'amorceur utilisé :

- avec un amorceur bifonctionnel :
  on polymérise d'abord le diène B , puis A , avec croissance de la chaîne simultanément aux deux extrêmités.
- un procédé en trois étapes avec un amorceur monofonctionnel.
- un procédé en deux étapes avec un amorceur monofonctionnel :
  on synthétise un copolymère biséquencé AB , qu'on couple ensuite pour donner ABA.

Parmi les avantages du premier procédé, on peut noter la possibilité de polymériser un monomère A, dont le carbanion n'amorce pas la polymérisation de B , ou du moins dont la polymérisation perturbe celle de B .

C'est pourquoi, dans la mesure où nous voulons préparer un copolymère ABA poly(éthylène-b-diène), il est nécessaire de connaître les comportements de l'éthylène et des diènes en polymerisation anionique avant

de choisir parmi les trois procédés précédemment cités.

III - POLYMERISATION ET COPOLYMERISATION ANIONIQUES DE L'ETHYLENE

1) Introduction

C'est dès 1945 que HANDFORD [9] a fait réagir à température ordinaire, du phényllithium dans l'éther avec de l'éthylène sous très haute pression (800-1.000 atms) et a obtenu des produits de bas poids moléculaires. Cette faible réactivité de l'éthylène s'explique par le fait que la double liaison n'est pas "activée", vis-à-vis des réactifs nucléophiles, par un substituant électroattracteur.

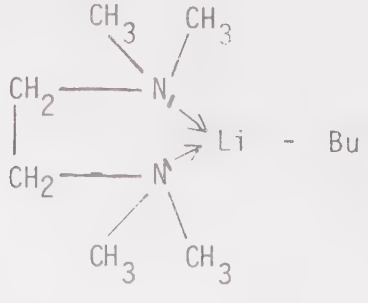
En 1965, LANGER [10] a découvert que les organolithiens chélatés par des diamines tertiaires, dans des solvants paraffiniques, permettent de synthétiser des polyéthylènes linéaires de hauts poids moléculaires (Tg ≃ 125°C - 92 % de cristallinité par RX).

Il a étudié très attentivement les différents paramètres influençant cette polymérisation.

2 - Paramètres influençant la polymérisation anionique de l'éthylène amorcée par les organolithiens chélatés

1 - LES DIAMINES TERTIAIRES

On a montré [10], que les diamines tertiaires de formule générale $R_2N(CH_2)_n NR_2$ forment, entre autres, des complexes 1:1 avec les organolithiens. Parmi, les plus stables [11], on trouve celui avec la tétraméthyléthylènediamine (T.M.E.D.A.), dont la formule semble être :



Ce complexe est soluble et monomère dans les solvants hydrocarbonés aliphatiques, pour des concentrations inférieures à 0,1 mole.l^{-1} (12).

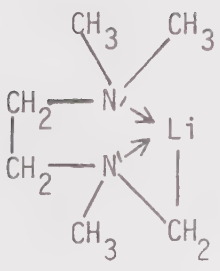
Un fait remarquable, consiste en une réaction de "vieillissement" de ce complexe en solution à température ordinaire. Le complexe vieilli utilisé comme amorceur de la polymérisation de l'éthylène conduit à des polyéthylènes linéaires de masses moléculaires de plus en plus élevées (voir tableau 1).

TABLEAU 1

Age de l'amorceur	C_2H_4 (atm)	Temp. °C	$\overline{M}$
0	170	40	26.000
2 h	"	"	42.500
1 jour	"	"	52.000
1 jour	204	27	77.000
6 jours	"	"	100.000
40 jours	272	22-44	142.000

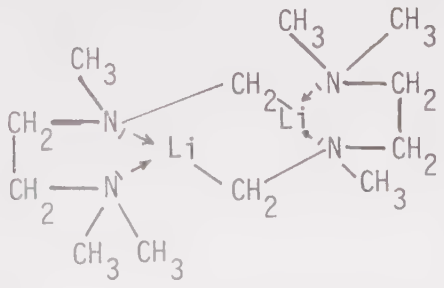
2.10^{-3} mole de m-BuLi/TMEDA ; 100 ml heptane ; 4 heures de polymérisation
$\overline{M}$ déterminées par viscosimétrie $[\eta] = 1{,}35.10^{-3}\ \overline{M_n}^{0{,}63}$ (13)

On a proposé et vérifié la formation (14) de nouvelles espèces du type :



(I)

et/ou



(II)

Selon KAMIENSKI [15], la formation de ces espèces est favorisée par une élévation de température ou de pression. Seul le composé (I) amorcerait la polymérisation de l'éthylène.

Toutefois, aucun auteur n'a expliqué clairement l'augmentation concomitante des masses moléculaires avec l'âge de l'amorceur.

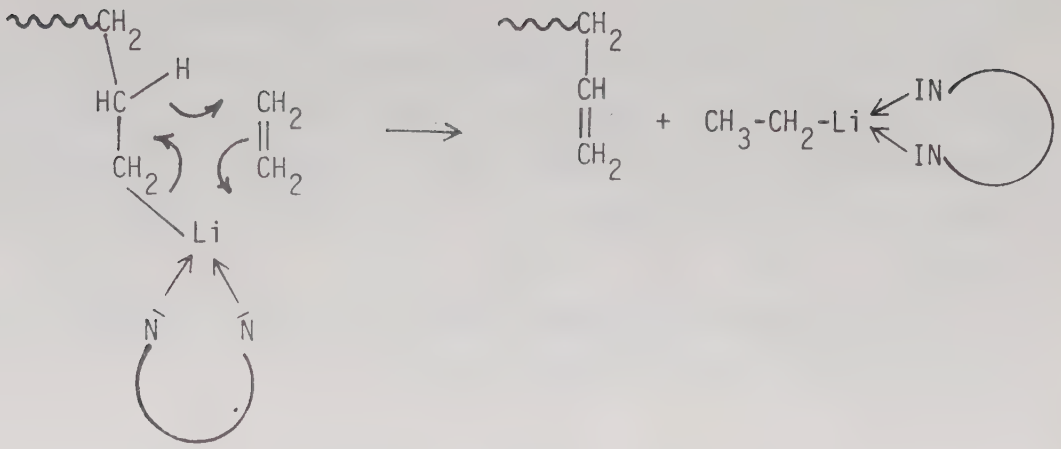
2 - INFLUENCE DU SOLVANT ET DE LA TEMPERATURE

LANGER[10, 11] a montré que les polyéthylènes obtenus par n.BuLi/TME.D.A. avaient des masses moléculaires fonction de la nature du solvant et de la température

TABLEAU 2

Solvant	T°C	$\overline{M}$
m-Heptane	70	23.000
	50	32.500
	30	42.500
benzène	70	2.200
	50	10.000
	30	14.500

Dans les solvants paraffiniques, l'élévation de la température augmente les réactions de transfert. Transfert au coamorceur conduisant au composé (I) et/ou transfert au monomère, comme l'a suggéré EBERHARDT [16] pour des températures plus élevées.



Pour une même température, on obtient, dans les solvants aromatiques, des masses moléculaires beaucoup plus faibles que dans les solvants hydrocarbonés aliphatiques. Ce phénomène, dû à la télomérisation de l'éthylène, a été étudié par EBERHARDT et coll. [17, 18]. Donc, si on désire synthétiser des polyéthylènes de fortes masses, il est nécessaire d'opérer dans des solvants paraffiniques avec un complexe amorceur "vieilli".

3 - INFLUENCE DE LA PRESSION

Certains auteurs [15] ont décelé une influence de la pression sur la vitesse de polymérisation de l'éthylène, mais également sur la vitesse de transfert, ce qui entraîne que les masses moléculaires des polymères obtenus sont quasiment constantes en fonction de la pression.

3 - Cinétique de la polymérisation de l'éthylène amorcée par le complexe -BuLi-T.M.E.D.A.

Ce n'est que récemment, qu'on s'est intéressé à la cinétique de polymérisation de l'éthylène amorcée par le complexe n-BuLi-T.M.E.D.A. La plupart des auteurs ont travaillé à faible pression (1-2 atms) et avec de fortes concentrations initiales en amorceur (10^{-2} à 10^{-1} mole.l^{-1}). Ils n'ont suivi la réaction que pendant les premiers instants (quelques heures) et les difficultés expérimentales rencontrées font que leurs résultats sont loin d'être parfaitement cohérents.

1 - LES TRAVAUX DE J.N. HAY, J.F. Mc CABE et J.C. ROBB [19]

Ces auteurs ont montré que les ordres respectifs en éthylène et en centres actifs ($BuLi)_o$ ou polyéthènyllithium) étaient égaux à un. D'autre part, ils ont constaté que la vitesse de polymérisation était indépendante du rapport r ($r = (TMEDA)/(n\text{-}BuLi)_o$). Comme également l'efficacité de l'amorceur est constamment égale à 50 %, ils ont postulé que le n-BuLi non-associé est la seule espèce active.

$$n\text{-}BuLi\ (TMEDA) \longrightarrow n\text{-}BuLi + TMEDA$$

$$n\text{-}BuLi + CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{k_p} Bu\text{-}CH_2\text{—}CH_2\text{—}Li$$

$$Bu\text{-}CH_2\text{—}CH_2\text{—}Li + CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{k_p} Bu\text{-}(CH_2\text{-}CH_2)_2\text{—}Li$$

D

$$-\frac{d(D)}{dt} = k_p\,(D)\,(BuLi)_o$$

$t = 0°C \quad k_p = 7{,}9\ 10^{-5}\ mole^{-1}.l^{+1}.sec^{-1}$

$$E_p^{\neq} = 13\ kcal.mole^{-1}$$

2 - LES TRAVAUX DE RODRIGUEZ [20]

Cette étude récente a été réalisée avec le système d'amorçage ter-BuLi/TMEDA. Les conclusions de cet auteur diffèrent de celles des précédents au niveau :

- de l'efficacité de l'amorceur (ici 100 %)
- de la vitesse de polymérisation, qui s'est révélée dépendre de r (pour $r < 1$).

Le schéma réactionnel proposé indique que c'est l'espèce chélatée qui est responsable de l'amorçage et de la propagation. La valeur de k_p est à 0°C de $9{,}9\ 10^{-4}$ $mole^{-1}.l.sec^{-1}$, valeur environ dix fois supérieure à celle de HAY [19] dans les mêmes conditions.

3 - LES AUTRES TRAVAUX

Récemment dans notre laboratoire [21], une étude cinétique a été réalisée dans des conditions où les pressions d'éthylène étaient voisines de 50 atms. La valeur de la constante, k_p (25°C) ≃ 5,5 10^{-4} $mole^{-1}.l.sec^{-1}$, est semblable à celle de HAY [19] (k_p (25°C) ≃ 6.10^{-4} $mole^{-1}.l.sec^{-1}$).

4 - Copolymérisations anioniques de l'éthylène avec les diènes

La littérature indique qu'on a étudié essentiellement deux types de copolymères préparés par voie anionique

- butadiène/éthylène
- isoprène/éthylène.

1 - COPOLYMERES BUTADIENE/ETHYLENE

C'est LANGER [22] qui a revendiqué le premier la préparation de copolymères séquencés AB poly(éthylène-b-butadiène) à l'aide de l'amorceur n-BuLi/TMEDA. Il a polymérisé, soit le butadiène en premier, suivi de l'addition de l'éthylène, soit l'ordre inverse, ce dernier ordre étant préféré.

Plus récemment, [19], on a synthétisé et caractérisé des copolymères éthylène-butadiène, l'éthylène étant toujours polymérisé le premier. Les séquences polyéthylène ont des $\overline{M}_n$ de l'ordre de 500 et les séquences polybutadiène des $\overline{M}_n$ jusqu'à 9.000.

2 - COPOLYMERES ISOPRENE/ETHYLENE

On n'a jamais évoqué la préparation directe par voie anionique de tels copolymères. Seuls FALK et SCHLOTT [23] ont préparé des copolymères triséquencés ABA poly(éthylène-b-isoprène) en utilisant une synthèse indirecte.

Ils ont tout d'abord synthétisé un copolymère triséquencé ABA poly(butadiène-b-isoprène). Puis ils ont hydrogéné sélectivement les séquences polybutadiène au moyen d'un catalyseur original. Seuls les produits de $\overline{M}_n$ ≃ 120.000, contenant entre 66 et 75 % en poids de polyéthylène,

présentent les caractéristiques des élastomères thermoplastiques. En particulier, la résistance à la rupture, l'allongement à la rupture et la déformation rémanente sont comparables à celles des copolymères SBS poly(styrène-b-butadiène) commercialisés.

IV - POLYMERISATION ANIONIQUE DES DIENES

Outre la nécessité de procéder à la polymérisation anionique des diènes afin d'obtenir des copolymères séquencés de structure parfaitement définie ($\overline{M_n}$, $\overline{M_w}/\overline{M_n}$, ...), ce type de polymérisation présente un intérêt tout particulier en ce qui concerne la synthèse de polydiènes. En effet, on s'est aperçu [24] très tôt que l'emploi du lithium métal en suspension dans les solvants hydrocarbonés, permet d'obtenir des polymères stéréoréguliers. En particulier, avec l'isoprène, on a un polymère ayant essentiellement des enchaînements cis-1,4, aux propriétés assez proches de celles du caoutchouc naturel.

Cette dernière remarque explique l'énorme intérêt soulevé par la polymérisation anionique des diènes amorcée à l'aide de composés organolithiens solubles, mieux adaptés au contrôle de la polymérisation que le lithium métallique.

On examinera dans un premier temps, les moyens d'étude de la microstructure des polydiènes et les variations de cette dernière en fonction des conditions opératoires.

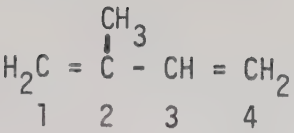
Puis, dans un second temps nous rappelerons les mécanismes proposés par divers auteurs pour expliquer les variations de microstructure.

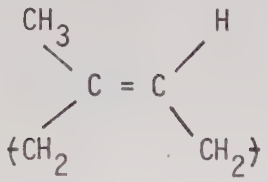
1) Microstructure des polydiènes

1 - MOYENS D'ETUDE

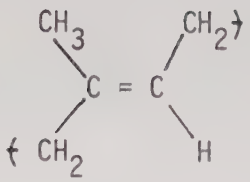
Tout d'abord, il convient de préciser que nous nous intéressons uniquement aux microstructures du polyisoprène et du polybutadiène. Ces deux composés ont été étudié intensément. Rappelons les différents motifs que nous pouvons rencontrer dans ces polymères.

POLYISOPRENE :

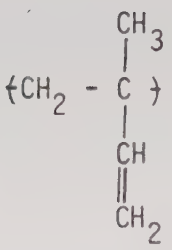




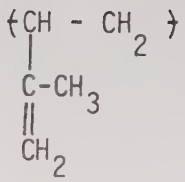
cis-1,4



trans-1,4

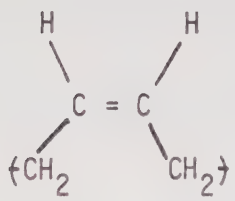


1,2

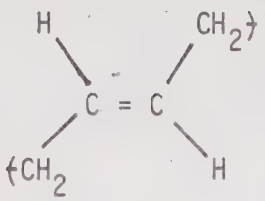


3,4

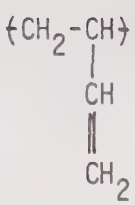
POLYBUTADIENE :



cis-1,4



trans-1,4



1,2

Les méthodes d'analyses choisies ont été :

- l'infrarouge et ceci pour des raisons historiques [25],
- la R.M.N. ^{1}H [26] et ^{13}C [77].

1) *L'infrarouge*

A l'aide de composés modèles des différents motifs, on a pu déterminer les fréquences maximales des bandes caractéristiques de chacun des motifs [25, 27], ainsi que les coefficients d'absorption molaire

respectifs permettant la détermination quantitative des pourcentages des divers enchaînements.

2) *La R.M.N. du proton*

L'utilisation de la résonance magnétique nucléaire à haute résolution (100 MHz) permet de séparer les pics dûs aux protons des différents enchaînements.

La mesure de leurs aires permet de remonter simplement aux pourcentages des différentes séquences [27, 28, 29].

2 - VARIATION DE LA MICROSTRUCTURE DES POLYDIENES AVEC LES METHODES DE SYNTHESE

La polymérisation de l'isoprène, amorcée par les dérivés dérivés organolithiens dans les hydrocarbures, conduit à un polymère assez semblable au caoutchouc naturel. De nombreux auteurs ont constaté que les conditions opératoires, telles que la nature du solvant, celle du contre-ion ; la température..., influencent très sensiblement la microstructure du polyisoprène.

1) *Influence du solvant*

L'addition de bases de Lewis (éther-oxydes, amines, etc..) dans les solutions hydrocarbonées servant de solvant à la polymérisation, entraîne toujours une diminution du pourcentage de motifs cis-1,4, comme le montrent les résultats dans le tableau 3.

2) *Influence du contre-ion*

La stéréospécificité de la polymérisation des diènes est aussi liée à la nature du contre-ion alcalin comme l'indiquent les résultats consignés tableaux 3 et 4.

TABLEAU 3

Monomère	Amorceur	Solvant	Microstructure (%)				Méthodes d'analyse		Réf.
			cis-1,4	trans-1,4	3,4	1,2	I.R.	R.M.N.	
Isoprène	Li	pentane	94	-	6	-	+		30
	n-BuLi	cyclohexane	84	10	6	-	+		30
		toluène	64	26	10	-	+		31
		cyclohexane + THF	68	15	5	-		+	32
		THF	-	-	74	26		+	32
		heptane + 50 % anisol	50	28	22	-		+	33
		hexane + Et_3N (15 %)	78 %		22	-		+	34
	1,1-diphényl hexylithium	benzène ou hexane	65	15	10	-		+	35
Butadiène	n-BuLi	cyclohexane	37	58	-	5	+		31
		hexane + T.M.E.D.A.	30		-	70	+	+	19

TABLEAU 4

Monomère	Amorceur	Solvant	Microstructure				Méthodes d'analyse		Réf.
			cis-1,4	trans-1,4	3,4	1,2	IR	RMN	
Isoprène	Na	cyclohexane	29	29	42	-	+	+	32
	n-Bu K	pentane	20	41	33	6	+		30
Butadiène	Na	benzène	23	45	-	32	+		36
	K	benzène	16	48	-	35	+		36

3) *Influence de la température de polymérisation*

Très tôt [30], on a constaté que l'élévation de la température de la polymérisation conduit à un taux plus élevé d'enchaînements 3,4 dans le polyisoprène. H.L. HSIEH [31] et C.A. URANECK [37] ont constaté le même phénomène pour le polybutadiène.

4) *Influence de la pression*

Ce n'est qu'assez récemment [33][38] qu'on a noté une influence de la pression sur la microstructure du polyisoprène synthétisé dans les hydrocarbures.

POLYISOPRENE

Pression (atms)	Cis-1,4 (%)	trans-1,4 (%)	3,4 (%)	1,2 (%)
1	75	20	5	0
9.000	55	27	13	5

(par R.M.N. ^{1}H)

Dans les solvants éthérés, il n'y a pas de variation notable pour les mêmes différences de pression.

H.L. HSIEH [31] a aussi étudié systématiquement tous les autres paramètres, tels que la nature de l'agent amorceur (n-BuLi, sec BuLi, ter-BuLi, diphényl-1,1 hexyllithium), le taux de conversion et la concentration en monomère. Il apparait que tous ces facteurs n'ont pas d'influence sur la microstructure des polydiènes. Seule la concentration initiale en amorceur semble jouer un certain rôle.

Lorsque la concentration augmente, le pourcentage de motifs cis-1,4 décroît (cas du polybutadiène).

3 - CONCLUSION

Les désaccords que nous constatons dans la détermination des structures, en fonction de la méthode utilisée (IR ou RMN), ont été expliqués [27] comme provenant de la non-additivité des coefficients d'extinction molaire en IR. Ceci a pour conséquence que la méthode infrarouge surestime le taux des enchaînement cis-1,4 dans les polyisoprènes à prédominance cis.

Toutefois, ces études montrent clairement que seuls le solvant, la concentration en amorceur, la température et la pression influent sensiblement sur le pourcentage de motifs cis-1,4.

2) Mécanisme de la polymérisation stéréospécifique des diènes

1 - INTRODUCTION

A la vue des résultats précédents concernant les variations des microstructures des polydiènes en fonction des conditions de synthèse, différents auteurs se sont appliqués à rechercher un mécanisme rendant compte des faits expérimentaux essentiels.

Ils se sont adressés à l'étude cinétique des réactions d'amorçage et de propagation pour essayer d'expliquer le mécanisme de stéréorégulation.

Puis, le progrès de la technique de résonance magnétique nucléaire a permis d'observation directe des extrêmités "vivantes" de polydiényllithium.

2 - RESULTATS CINETIQUES CONCERNANT LA POLYMERISATION DE L'ISOPRENE ET DU BUTADIENE

1) *La réaction d'amorçage*

La réaction d'amorçage par les organolithiens dans les hydrocarbures est complexe et n'a pas pu être encore complètement élucidée. Si on admet généralement l'ordre un en monomère, la détermination de l'ordre en extrêmités organométalliques est compliquée par la présence d'agrégats comme c'est le cas pour les différents isomères du butyllithium [39, 40].

C'est en considérant ce phénomène que WORSFOLD et BYWATER [41] ont donné une interprétation de l'ordre fractionnaire en n-BuLi dans l'amorçage de la polymérisation du styrène. Pour eux, seule l'espèce non-agrégée amorce la polymérisation

$$(\text{n-BuLi})_6 \underset{}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} 6\ \text{n-BuLi}$$

$$\text{n-BuLi} + \text{Sty.} \xrightarrow{k_i} \text{n-BuSty}^-, \text{Li}^+$$

d'où $\quad v_a = k_a\ (\text{n-BuLi})^{1/6}\ (\text{Sty}) \qquad k_a = k_i\ K_i^{1/6}$

Toutefois, le désaccord qu'on constate pour l'amorçage des diènes suggère une situation encore plus complexe. En effet, H.L. HSIEH [42] trouve un ordre un en amorceur (n-BuLi), tandis que récemment J.E.L. ROOVERS et S. BYWATER [43][44] ont montré l'existence d'une période d'induction où l'ordre est différent de un et variable.

On a aussi montré [44][45] que l'amorçage n'est pas complet, même avec le sec-BuLi réputé le plus réactif et, qu'il y a lieu de tenir compte de la formation d'agrégats mixtes ($(\text{sec-BuLi})_3$, polyisoprényllithium par exemple) qui assureraient aussi l'amorçage.

L'existence de telles associations croisées a été d'ailleurs démontrée dans le cas de l'éthyllithium avec le polyisoprényllithium [46].

Cette situation, déjà extrêmement complexe, se trouve encore modifiée lorsqu'on passe d'un hydrocarbure saturé à un hydrocarbure aromatique (benzène).

2) *La Réaction de propagation*

Lorsque la réaction de propagation est isolée [45] on obtient un ordre un en monomère et fractionnaire en polydiényllithium. Toutefois, la situation est encore très complexe comme le montre le désaccord entre les différents auteurs. Les principaux résultats sont résumés ci-dessous.

TABLEAU 5

	Degré d'association	Ordre en espèces organométalliques
polyisoprényllithium	2 (48)(49), 4 (47)	1/2 (50), 1/4 (47)
polybutadiényllithium	2 (46)(48)(49), 4 (47)	1/2 (50), 1/4 (47)

L'étude de cette même réaction de propagation dans le THF [51][52] montre que les espèces polydiényllithiums ne sont plus associées dans ce solvant et que la réaction se propage par l'intermédiaire des ions libres ou des paires d'ions suivant le domaine de concentration et de température.

D'autre part, comme nous l'avons mentionné au paragraphe I) *Influence du solvant*, le polymère obtenu ne comprend que les motifs vinyliques (3,4 ou 1,2). BYWATER et coll [55] en ont déduit que la prédominance des enchaînements 1,4 est due aux agrégats. Toutefois, ces études cinétiques ne permettent pas de pénétrer plus avant le mécanisme intime de la stéréorégulation.

3 - STRUCTURES DES EXTREMITES "VIVANTES" DE POLYDIENYLLITHIUM

SCHUE, WORSFOLD et BYWATER [53][54] ont été les premiers à étudier la structure de l'unité terminale du polyisoprénylithium par RMN Ils ont ensuite étendu leur étude au polybutadiényllithium [14]. Dans les hydrocarbures (benzène, toluène) l'extrémité organométallique est présente, aux limites expérimentales près, exclusivement sous la forme 1,4 σ liée, Un équilibre entre les formes cis-1,4 et trans-1,4 a aussi été mis en evidence.

Le passage du benzène au THF n'induit que des changements mineurs, la forme 1,4 restant prédominante. Seule, la densité électronique croît sur le carbone γ , dans la forme allylique (cas du THF).

$$R - CH_2 - CH^{-} - C(CH_3) - CH_2 \quad (Li^+)$$

γ γ β α

On voit donc que ces résultats ne viennent pas éclairer le fait, qu'en solvant polaire, on a disparition quasi totale dans le polymère des enchaînements 1,4 au profit des motifs vinyliques (3,4 et 1,2).

Récemment, certains auteurs [56][57], ont réexaminé la situation pour tenter d'expliquer le fait que la structure de l'extrêmité vivante ne reflète pas la microstructure du polymère dérivé.

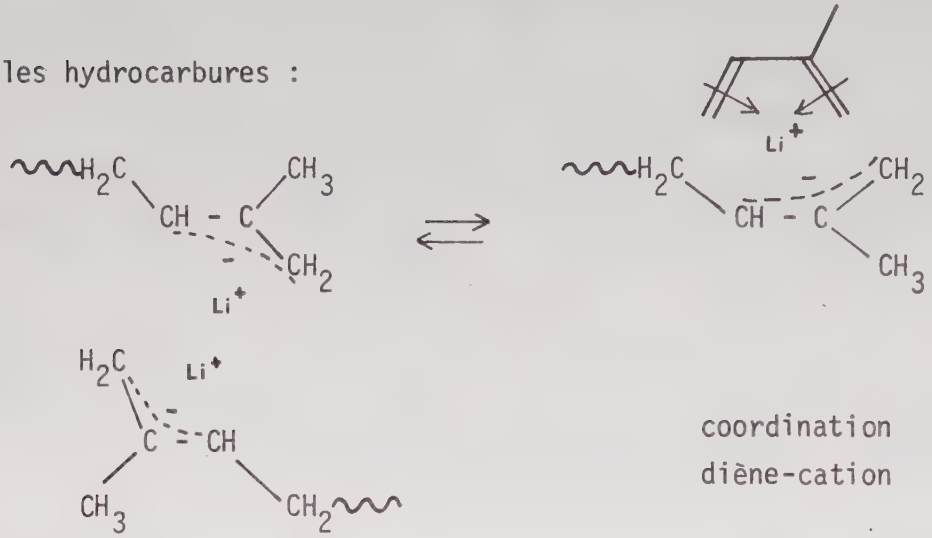
Ils sont partis des constatations suivantes :

- Les espèces observées sont celles qui sont agrégées (cas des solvants non polaires).

- La configuration de la dernière unité n'est déterminée qu'au moment de l'addition de l'unité monomère suivante et ceci dans la forme non-associée. Ce dernier point permettrait de comprendre pourquoi on n'a jamais observé en RMN, la complexation monomère-Li^+ [58], l'espèce non-associée étant présente en trop faible concentration.

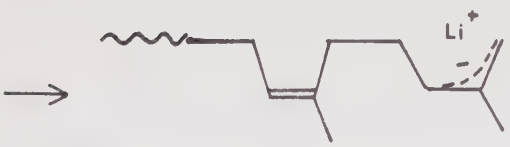
Ils ont alors abouti au schéma réactionnel suivant

Dans les hydrocarbures :



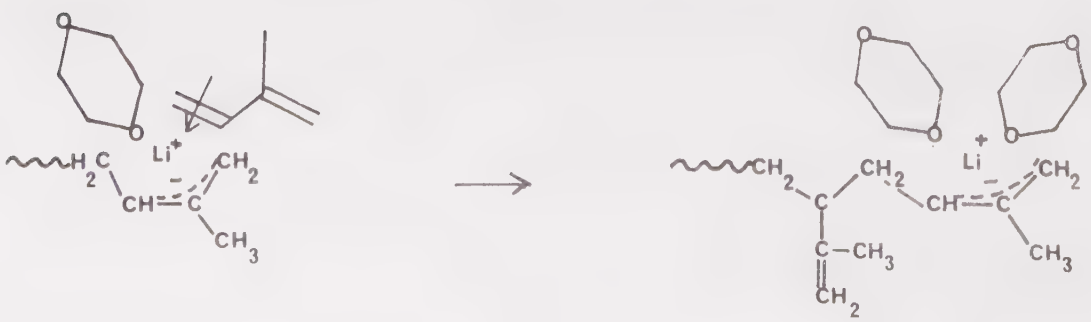
coordination
diène-cation

Degré d'association 2 par souci
de simplification.



La configuration cis-1,4 est formée.

Les configurations trans-1,4 viendraient de l'agitation thermique qui perturberait la coordination diène-cation.



3 - CONCLUSION

Le mécanisme de la polymérisation des diènes en cis-1,4 est loin d'être élucidé. Toutefois, on a vu que la présence de bases de Lewis fait disparaître les enchaînements cis-1,4 du polyisoprène.

Ainsi la préparation d'un copolymère séquencé avec l'isoprène et un comonomère exigeant un solvant polaire pour se polymériser, implique la synthèse préalable de la séquence polyisoprènique.

Dans le cas de polymères triséquencés ABA poly(éthylène-b-isoprène), on est donc astreint à commencer par la polymérisation de la séquence polyalcadiènique, et par conséquent à utiliser un amorceur bifonctionnel.

V - LES AMORCEURS ORGANOLITHIENS BIFONCTIONNELS

De nombreux auteurs se sont donc intéressé à la synthèse de tels amorceurs. Ils ont utilisé principalement trois grandes méthodes pour y parvenir :

- Le transfert électonique au monomère, suivi de la dimérisation de l'anion radical formé.
- La substitution halogène-métal.
- L'addition d'un organolithien monofonctionnel sur des composés ayant deux double-liaisons.

1) Méthodes procédant par tranfert électronique

1 - TRANSFERT ELECTRONIQUE DIRECT ENTRE LE LITHIUM ET LE MONOMERE

On connait depuis longtemps, la possibilité du transfert électronique direct entre un métal alcalin et un monomère vinylique [24]. Cette réaction est réalisée en milieu hétérogène et dans le cas du lithium, la Lithium Corporation of America (L.C.A.), a développé sur ce principe un produit, le Di-Lil[59].

On met en présence du lithium métallique et de l'isoprène, le solvant utilisé étant un mélange benzène, éther diéthylique ; l'étude détaillé de ce produit a montré que la solution d'amorceur contient :

- un mélange de composés lithiés di-(80 %), tri (10 %) et tétrafonctionnels (10 %).
- la fraction des composés bifonctionnels ne contenant pas moins de neuf isomères [60].

L'évaporation de l'éther diéthylique insolubilise le mélange d'amorceurs.

2 - TRANSFERT ELECTRONIQUE EN PASSANT PAR LE SYSTEME LITHIUM METAL-CARBURES AROMATIQUES CONDENSES

SZWARC et coll [61] ont mis en évidence l'amorçage de la polymérisation anionique du styrène par transfert électronique entre le naphtalène sodium et le styrène suivi de la dimérisation de l' anion radical styrène.

$$N^{\cdot -}, Na^{+} + Sty \longrightarrow Sty^{\cdot -}, Na^{+} + N \qquad N : \text{Napthalène}$$

$$2\ Sty^{\cdot -}, Na^{+} \longrightarrow {}^{-}Sty\ Sty^{-}, 2\ Na^{+} \qquad Sty : \text{Styrène}$$

La nécessité d'opérer en milieu solvatant a également été démontrée. Une réaction analogue avec le lithium apparaissait donc comme un moyen aisé d'obtention de dianions, qui seraient alors des amorceurs bifonctionnels.

Très tôt, des brevets [62] où on utilisait cette méthode, ont été déposés. Toutefois, l'amorceur précipitant en milieu hydrocarboné, est solubilisé par des additions successives de diènes. L'influence del'éther diéthylique, sur la microstructure du polyisoprène n'estpas abordée.

Plus récemment, S. AYANO et S. YABE [63] ont repris la même mé-

thode, en vue de synthétiser des élastomères thermoplastiques. Ils ont réalisé la solubilisation de l'amorceur avant l'évaporation de l'éther diéthylique. Ils ont également vérifié la fonctionnalité et la microstructure (à l'aide de l'infra-rouge 90 % cis-1,4). Quant à la distribution des masses moléculaires, elle est donnée comparable à celle d'un polystyrène préparé anioniquement.

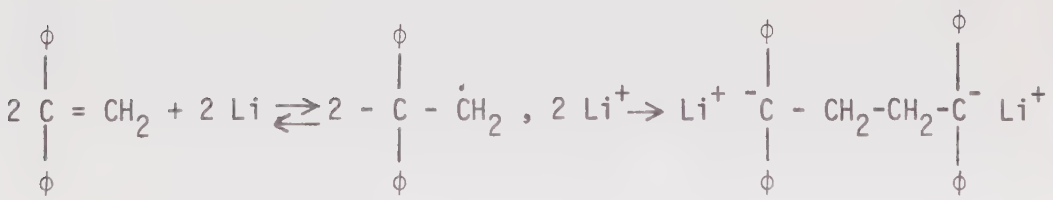
3 - TRANSFERT ELECTRONIQUE AVEC LES SYSTEMES LITHIUM METAL-DI(OU POLY) ARYLETHYLENE

La réaction précédente a été étendue aux di (ou poly) aryléthylène. En effet, ces "monomères" ont la propriété de ne pas s'homopolymériser, on peut donc s'arrêter après la réaction de dimérisation sans craindre la formation de produits secondaires.

Des brevets [64] et un article de FETTERS et MORTON [65] signalent l'utilisation de tels composés, en particulier le diphényl-1,1 éthylène.

La réaction est toujours effectuée en présence d'une base de Lewis.

- l'éther diéthylique [64]
- l'anisol [65].



Dans le cas du dilithio-1,4 diphényl-1,4 butane, l'amorceur précipitant dans le milieu réactionnel, on le solubilise par addition d'isoprène.

Les auteurs revendiquent une bifonctionnalité parfaite et donnent la microstructure déterminée par RMN (65 % cis-1,4, 25 % trans-1,4,

le reste en 3,4), ainsi qu'une distribution étroite des masses moléculaires.

2 - Substitution halogène-lithium

La substitution halogène-métal alcalin, conduisant au dérivé organométallique correspondant, est connue depuis longtemps. Il était donc particulièrement judicieux de s'adresser à ce type de synthèse pour obtenir des composés organodilithiés.

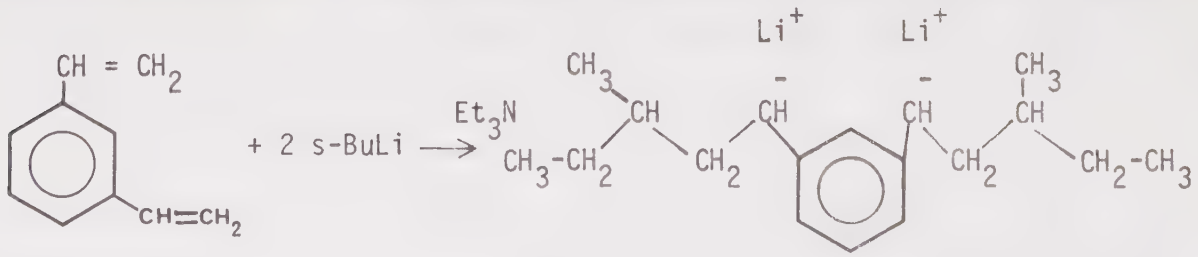
$$X - R - X + 4\,Li \longrightarrow 2\,Li\,X + R^{2-}, 2Li^{+}$$

C'est donc dès 1965, qu'un brevet de Firestone [66] décrit l'utilisation d'un tel procédé. Cette réaction nécessite la présence d'éther diéthylique.

Les auteurs reconnaissentqu'ils aboutissent, en procédant ainsi, à un mélange de composés organolithiés et de chlorure de lithium. L'amorceur est insoluble, sa fonctionnalité n'est pas précisée. La microstructure des polyisoprènes, obtenus à partir de tels amorceurs déterminée par infrarouge, est composée de 90 % de motifs cis-1,4.

3 - Addition d'un lithium monofonctionnel sur un composé possédant deux double-liaisons

La L.C.A. a utilisé récemment ce principe pour synthétiser un amorceur essentiellement bifonctionnel. Le procédé consiste à faire réagir le sec-BuLi sur le divinyl-1,3 benzène en présence de triéthylalumine[67].



Toutefois, un composé trilithié se forme concurremment(10 à 35 % du total) et la triéthylamine a pour rôle, entre autre, d'en limiter la formation.

La microstructure des polydiènes obtenus est de 78 % de motifs -1,4 (par RMN). La distribution des masses moléculaires, analysée par G.P.C.

semble être assez étroite.

4 - Amorceurs organodilithiens obtenus par d'autres méthodes de synthèse

1 - REACTION DE n-BuLi SUR LE TRANS-STILBENE DANS LE BENZENE (68)

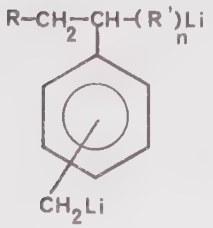
C'est une réaction effectuée sans aucune base de Lewis. Elle met en jeu des réactions complexes, qui aboutissent à la formation de deux composés dilithiés : le dilithio-1,2 diphényl-1,2 hexane et le dilithio -1,2 tétraphényl-1,2,3,4 octane.

Les auteurs revendiquent la bifonctionnalité, qu'ils ont vérifiée au moyen des masses viscosimétriques, et la faible polydispersité des masses moléculaires.

Mais, l'inconvénient provient de la réactivité différente des sites lithiés.

2 - AUTRE AMORCEUR DE LA L.C.A.

La formule générale étant



R = sec-butyl
R' = unités isoprèniques 3,4 et 1,4
n = 4
Subvention en 3 ou 4

Cet amorceur synthétisé à l'aide de triéthylamine, présente l'inconvénient déjà cité, de posséder deux sites de réactivité différente.

5 - Conclusion

Après cette revue des diverses méthodes destinées à la préparation d'amorceurs organolithiens bifonctionnels, on peut dire que :

- La synthèse de l'amorceur met presque toujours en jeu une base de Lewis, qui affecte la microstructure du polydiène.

- Les amorceurs précipitent en milieu essentiellement hydrocarboné, nécessitant alors une solubilisation par réaction préalable avec un monomère vinylique.
- La bifonctionnalité n'est pas toujours vérifiée.

CHAPITRE II

RESULTATS ET DISCUSSION

1 - *NOUVEAUX AMORCEURS ORGANOLITHIENS BIFONCTIONNELS - INTRODUCTION*

Nous venons de voir (cf I-5) que les méthodes de préparation des amorceurs organolithiens bifonctionnels, déjà utilisées, font appel essentiellement à deux types de réaction.:

- La substitution halogène-métal.
- Le transfert électronique direct ou indirect, suivi de la dimérisation du radical-anion formé.

Ces deux catégories de réaction ont pour trait commun de nécessiter la présence d'éthers, ou plus généralement de bases de Lewis qui, nous l'avons souligné, ont une grande influence sur la stéréospécificité de la polymérisation des diènes. D'autre part, les éthers (diéthyléther, tétrahydrofuranne...), sont attaqués par les carbanions primaires avec contre-ion lithium. La synthèse de copolymères triséquencés poly(éthylène -b-diène), implique l'utilisation de polyéthènyllithium, carbanion primaire, qui détruirait alors les éthers restés dans le milieu réactionnel. Par conséquent, la seule voie restante pour la préparation d'amorceurs stéréospécifiques est constituée par l'addition des organolithiens, solubles et monofonctionnels, sur des composés possédant deux doubles liaisons non-conjuguées. En effet, il est bien connu que l'amorçage de la polymérisation anionique de certains composés vinyliques tels que les

diènes ou les dérivés du styrène, par les isomères du butyl-lithium dans les hydrocarbures, donne des carbanions stables, qui assurent ensuite la propagation.

Ainsi, l'élaboration de nouveaux amorceurs organolithiens bifonctionnels se réduit à la synthèse de composés diéniques quenous appelerons dorénavant "précurseurs" susceptibles de produire dans les hydrocarbures des carbanions stables, amorçant en particulier la polymérisation des diènes-1,3 (isoprène, butadiène-1,3...), après réaction avec un des isomères du butyllithium (BuLi).

Nous définirons dans le paragraphe suivant les conditions à respecter, un cahier des charges en quelque sorte, ainsi que les moyens, que nous avons mis en oeuvre, pour les remplir.

2 - *CONCEPTION DE LA NOUVELLE FAMILLE D'AMORCEURS*

Nous devons synthétiser un "précurseur" et un amorceur possédant trois grands types de propriétés.

2-1) LES PROPRIETES

2-1-1) L'addition des isomères du butyllithium sur les ble-liaisons du composé "précurseur" doit pourvoir être réalisée sans base de Lewis. Autrement dit, les double-liaisons doivent être suffisamment réactives dans les hydrocarbures vis-à-vis de tels agents nucléophiles. Nous pouvons, pour ce faire, diminuer la densité électronique au niveau de la double-liaison par l'introduction d'un substituant électroattracteur, ou plus généralement en choisissant une double-liaison substituée par plusieurs groupements dont l'effet global est attracteur.

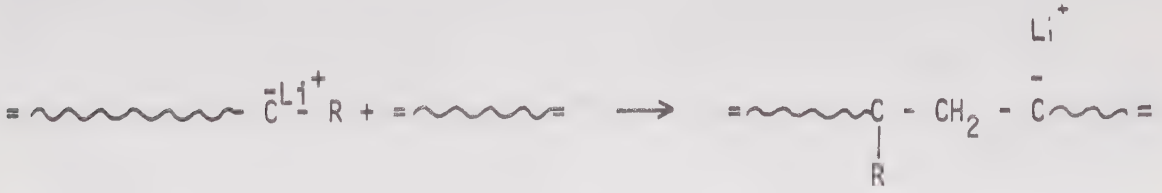
Toutefois, nous ne pouvons pas utiliser ce phénomène outre mesure, car plus le substituant aura un effet électroattracteur puissant, plus le carbanion résultant aura un pouvoir nucléophile faible. Or, nous verrons ultérieurement qu'il est nécessaire d'obtenir un amorçage assez rapide, donc

un caractère nucléophile suffisamment fort du carbanion.

2-1-2) Une autre exigence, relative à la bifonctionnalité de l'amorceur, se traduit à deux niveaux :

- les additions du BuLi sur chacune des deux double-liaisons du "précurseur" doivent avoir la même probabilité de réalisation ; c'est-à-dire que la première addition ne doit pas réduire les chances de la réaction avec l'autre double-liaison. Ceci peut être réalisé, si et seulement si les deux double-liaisons sont identiques et non-conjuguées. Nous savons en effet [69], que des transferts électroniques deviennent impossibles dans des molécules fortement conjuguées où un transfert a déjà eu lieu et ceci même avec des réducteurs puissants (K,...). D'autre part, la molécule "précurseur" ne doit pas pouvoir s'homopolymériser. En d'autres termes, les réactions du type suivant doivent être rendues impossibles :

intermoléculairement



ou intramoléculairement

En effet, ces équations montrent que nous pourrions obtenir ainsi des espèces organométalliques mono, bi et même multifonctionnelles.

Au niveau de l'amorceur organométallique, nous voyons que l'obtention d'un polymère vivant bifonctionnel exige l'équiprobabilité d'amorçage

par les deux sites. Ce point ne peut être respecté a priori, que si les deux centres actifs ont la même structure (électronqiue et stérique) et ne sont pas conjugués.

2-1-3) Enfin, nous devons chercher à obtenir des polymères, dont les masses sont faiblement dispersées. Dans la mesure, où ce type d'amorceur est destiné à la production d'élastomères thermoplastiques, nous devons établir les conditions pour lesquelles la polymolécularité de la séquence centrale, polydiène, est minimale. Nous réduirons ainsi l'effet de diffusion des frontières entre les domaines élastiques èt amorphes et corrélativement, nous améliorerons les propriétés mécaniques du copolymère résultant.

Un faible indice de polymolécularité peut être atteint essentiellement si les deux conditions suivantes sont remplies :

- l'amorçage et la polymérisation se déroulent en phase homogène.
- les carbanions portés par l'amorceur sont suffisamment réactifs pour assurer une vitesse d'amorçage (v_i) plus grande que celle de la propagation (v_p). Le rapport v_i/v_p a une influence considérable sur l'indice de polymolécularité $\overline{M_p}/\overline{M_n}$.

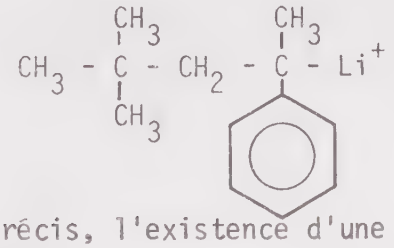
En résumé, nous devons proposer une structure pour la molécule "précurseur" pour laquelle les deux double-liaisons sont réactives dans les hydrocarbures vis-à-vis des butyllithiums, ne sont pas conjuguées, et qu'ensuite V le composé n'homopolymérise pas. D'autre part, le composé organométallique résultant doit être soluble dans les solvants hydrocarbonés et doit conduire à des polydiènes de masses faiblement dispersées.

2-2) LES REPONSES

2-2-1) La littérature rapporte que les butyllithiums ont pu être additionnés en milieu apolaire sur les monomères vinyliques suivants : le styrène et ses dérivés, l'α-méthylstyrène, le diphényl-1,1 éthylène et les diènes conjugués. Les dérivés acryliques qui peuvent aussi être polymérisés

anioniquement, doivent être écartés du fait de la possibilité de réactions secondaires qui oblige à travailler à très basse température et qui conduit à des carbanions de réactivité relativement faible. Par conséquent, nous devons introduire dans la molécule précurseur des motifs ayant des structures électroniques et stériques proches de celles des monomères cités en premier. La présence de cycles benzèniques dans les monomères signalés nous amène à penser que nous pouvons jouer sur la réactivité des doubleliaisons par l'introduction de substituants sur les cycles. Ainsi, un substituant électroattracteur ($-NO_2$) en para du groupement vinyle (en ortho, il y aurait compétition avec l'effet stérique) augmente la réactivité de ce dernier vis-à-vis d'agents nucléophiles. Toutefois, comme nous l'avons déjà remarqué (II-2-1-1), cette substitution aura corrélativement pour effet de diminer la nucléophilie du carbanion résultant, ce qui retentira donc sur la polymolécularité des polydiènes. Outre cette difficulté, la synthèse de composés munis de tels groupements n'est pas aisée, en conséquence de quoi il semble raisonnable dans un premier temps de ne pas utiliser l'effet de substituant.

2-2-2) Nous cherchons également à ce que la molécule "précurseur" n'homopolymérise pas. Ainsi, les structures du type styrène ou diène conjugué sont à rejeter puisqu'on obtient les polymères correspondants dans l'hexane ou le benzène. Au contraire, le diphényl-1,1 éthylène est connu comme un dérivé vinylidènique ne pouvant pas se polymériser. De même, la littérature [70] indique qu'on obtient essentiellement dans le benzène, le diméthyl-2,2 lithio-4 phényl-4 pentane, le produit d'addition du ter-BuLi sur l' α-méthylstyrène.



Dans ce cas précis, l'existence d'une température plafond peu élevée dans la polymérisation de l' α-méthylstyrène permet, en choisissant une température de réaction convenable, de se limiter à l'amorçage. De plus, certains auteurs [71] ont essayé de polymériser anioniquement une série

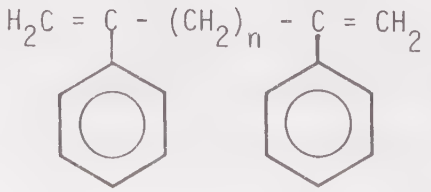
d'α-n alkylstyrènes.Ils ont constaté que, même dans le THF à -75°C, l'amorçage est très lent et la polymérisation pratiquement inexistante. Les résultats semblent donc indiquer qu'un encombrement stérique au voisinage de la double-liaison est particulièrement efficace pour prévenir toute réaction de propagation. En conclusion, nous avons sélectionné deux structures possibles :

- du type diphényl-1,1 éthylène
- du type α-n alkylstyrène.

2-2-3) Enfin, le dernier point recherché consiste à obtenir un amorceur porteur de carbanions suffisamment réactifs pour amorcer la polymérisation des diènes conjugués. Nous savons qualitativement que le carbanion, diphényl-1,1 n-hexyllithium, a un pouvoir nucléophile très faible. Par conséquent, nous pensons qu'il est raisonnable d'écarter ce type de structure dans l'élaboration des nouveaux amorceurs.

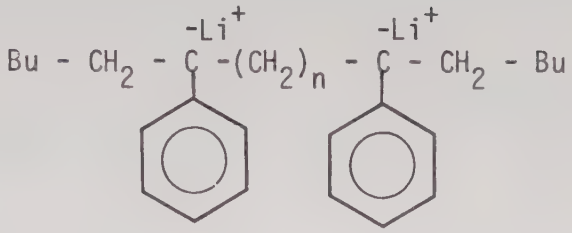
Nous nous trouvons alors devant un composé qui porterait deux motifs α-n-alkylstyrène. La solubilité de l'amorceur sera recherchée au moyen des groupements n-alkyle. En effet, nous pouvons penser que la mise en jeu de nombreuses interactions de type Van der Waals sur une longue chaîne aliphatique peut contribuer à la solubilisation d'un composé organométallique. Toutefois, il ne nous faut pas trop compter sur ce phénomène, puisque les amorceurs bifonctionnels déjà préparés à partir des dihalogéno-α,ω alcanes sont insolubles dans les hydrocarbures.

En résumé, nous avons été conduits à penser, en suivant un raisonnement tenant compte d'un maximum de contraintes, que le composé précurseur, dont la formule est écrite ci-dessous, apparaissait comme une solution satisfaisante



(nom générique : bis-(phénylvinylidényl)-α,ω alcane)

Ce composé devrait nous amener, après addition avec du butyllithium à l'amorceur ayant la structure suivante :



3 - *SYNTHESE DES COMPOSES "PRECURSEURS" : LES BIS(PHENYLVINYLEDENYL)-α, ω ALCANES*

3-1) SCHEMA DE LA SYNTHESE

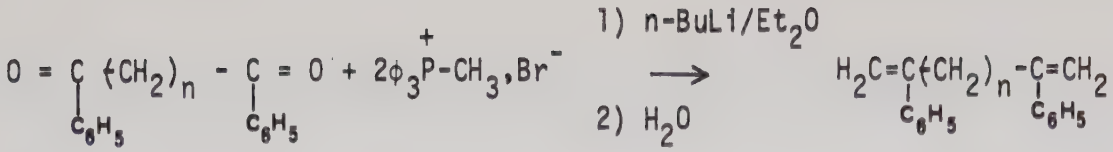
Nous avons essayé de synthétiser ces composés en partant de produits aussi simples que possible et dont nous pouvions donc disposer commercialement à un prix relativement faible. D'autre part, toujours dans un but économique, nous n'avons voulu faire appel qu'à des réactions de Chimie Organique bien connues et déjà fréquemment mises en oeuvre dans l'industrie.

La suite des réactions est présentée ci-dessous et les détails des modes opératoires sont donnés dans la Partie Expérimentale (III 11-1 à 11-3).

Les produits de départ sont constitués de la famille des diacides aliphatiques linéaires.

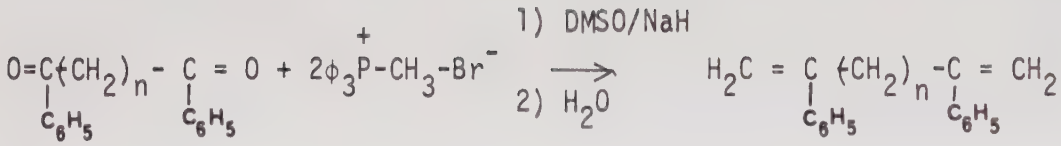
$$HOOC\,(CH_2)_n\text{-}COOH + 2\,SOCl_2 \xrightarrow[2)\ \text{solvant (benzène)}]{1)\ \Delta} ClOC(CH_2)_nCOCl \qquad Rdt \simeq 100\ \%$$

$$Cl\,OC\,(CH_2)_n\text{-}COCl + C_6H_6 \xrightarrow[2)\ \text{Benzène}]{1)\ AlCl_3} O=C(C_6H_5)(CH_2)_n\text{-}C(C_6H_5)=O \qquad Rdt \simeq 80\ \%$$



Rdt ≈ 15 %

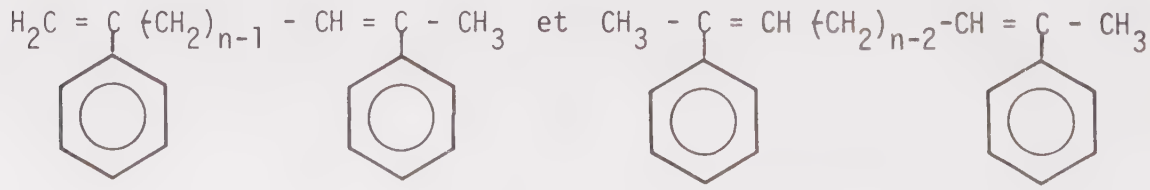
ou



Rdt ≈ 28 %

Les rendements indiqués ici sont le résultat d'une moyenne (avec les exemples n = 4 et n = 8) et s'entendent après toutes purifications.

La dernière étape est constituée par la réaction de Wittig qui permet d'obtenir le composé diènique ayant uniquement la structure vinylidène. En effet, le passage par les Grignards et donc par la deshydratation des carbinols fournit les isomères de positions (double-liaisons vinylèniques).



Or, leur séparation est quasiment impossible avec les moyens dont

nous disposions. L'avantage de la réaction de Wittig est de produire exclusivement des doubles vinylidèniques (celles recherchées).

Si nous analysons le rendement global (calculé par rapport aux diacides) de la synthèse, nous obtenons :

- 12 % en utilisant le mode opératoire traditionnel pour la réaction de Wittig.

- 22 % en appliquant celui mis au point par E.H. COREY

Par conséquent, il nous semble préférable de recourir au deuxième mode opératoire.

En ce qui concerne l'introduction de substituants sur les noyaux benzèniques, nous voyons qu'il faut modifier le schéma de synthèse précédent au niveau de la réaction de Friedel et Crafts. Nous devons remplacer alors le benzène par un solvant du type CS_2 ou nitrobenzène et condenser le dichlorure d'acide avec un dérivé du benzène correspondant au substituant à introduire. Toutefois, nous voyons que seule l'introduction de groupement électrodonneur est possible (méthyle, méthoxy...). Cependant, nous n'avons pas synthétisé ce genre de composés, ignorant déjà à priori la réactivité des bis-(phénylvinylidényl)-α,ωalcanes vis-à-vis des butyllithiums dans les hydrocarbures.

3-2) CARACTERISATION DES BIS-(PHENYLVINYLDENYL)-α,ω ALCANES

La caractérisation a été réalisée sur deux composés, ceux dérivés du butane (n = 4) et de l'octane (n = 8) respectivement. Trois méthodes ont été utilisées pour élucider la structure de ces substances, qui peuvent être nommées alternativement diphényl-2,7 octadiène-1,7 et diphényl-2,11 dodécadiène-1,11.

3-2-1) L'ANALYSE ELEMENTAIRE (voir résultats III 13-3)

Outre son intérêt intrinsèque, cette méthode nous

permet de vérifier que les composés sont correctement purifiés. En particulier, l'absence de traces de phosphore nous garantit l'élimination de l'oxyde de triphénylphosphonium qui perturberait sensiblement la stéréochimie de la polymérisation des diènes.

3-2-2) LA RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DU PROTON (60 MHz)

Nous pouvons voir les spectres de deux composés "précurseurs" sur les figures 1 et 2. L'existence de motifs du α-méthylstyrène nous permet de prévoir deux signaux vers 4,95 et 5,25 δ ppm/TMS, caractéristiques des deux protons vinylidèniques de l'α-méthylstyrène. Nous les observons en fait à 5,0 et 5,20 δ ppm. L'intégration est d'autre part compatible avec deux motifs α-méthylstyrène par molécule.

3-2-3) LA SPECTROPHOTOMETRIE ULTRAVIOLETTE

Pour le dosage ultérieur de ces composés, il est intéressant de vérifier la loi de Beer-Lambert dans un intervalle de concentrations qui seront utilisées (10^{-5} M à 10^{-2} M). Nous obtenons, pour la position de la longueur d'onde du maximum et le coefficient d'extinction molaire, les valeurs suivantes (indépendantes de n).

$$\lambda_{max} = 237 \text{ nm}$$
$$\varepsilon_{max} = 2{,}15.10^{+4} \text{ mole}^{-1}.\text{l}.\text{cm}^{-1} \text{ ; solvant:hexane.}$$

Ces valeurs sont à rapprocher de celles de l'α-méthylstyrène mesurées dans le même solvant.

$$\lambda_{max} = 243 \text{ nm}$$
$$\varepsilon_{max} = 1{,}08.10^{+4} \text{ mole.l}^{-1}.\text{cm}^{-1}$$

Le coefficient d'extinction molaire des composés "précurseurs" est presque exactement égal au double de celui de l'α-méthylstyrène. Quant à la longueur d'onde de l'absorption maximale des bis-(phénylvinylidènyl) -α,ω alcanes, elle est très légèrement inférieure à celle de l'α -méthylstyrène. Nous pouvons peut-être voir ici un effet stérique dela chaîne méthylènique, qui, étant moins mobile que le groupement méthyle, diminue la conjugaison entre la double-liaison et le noyau benzènique.

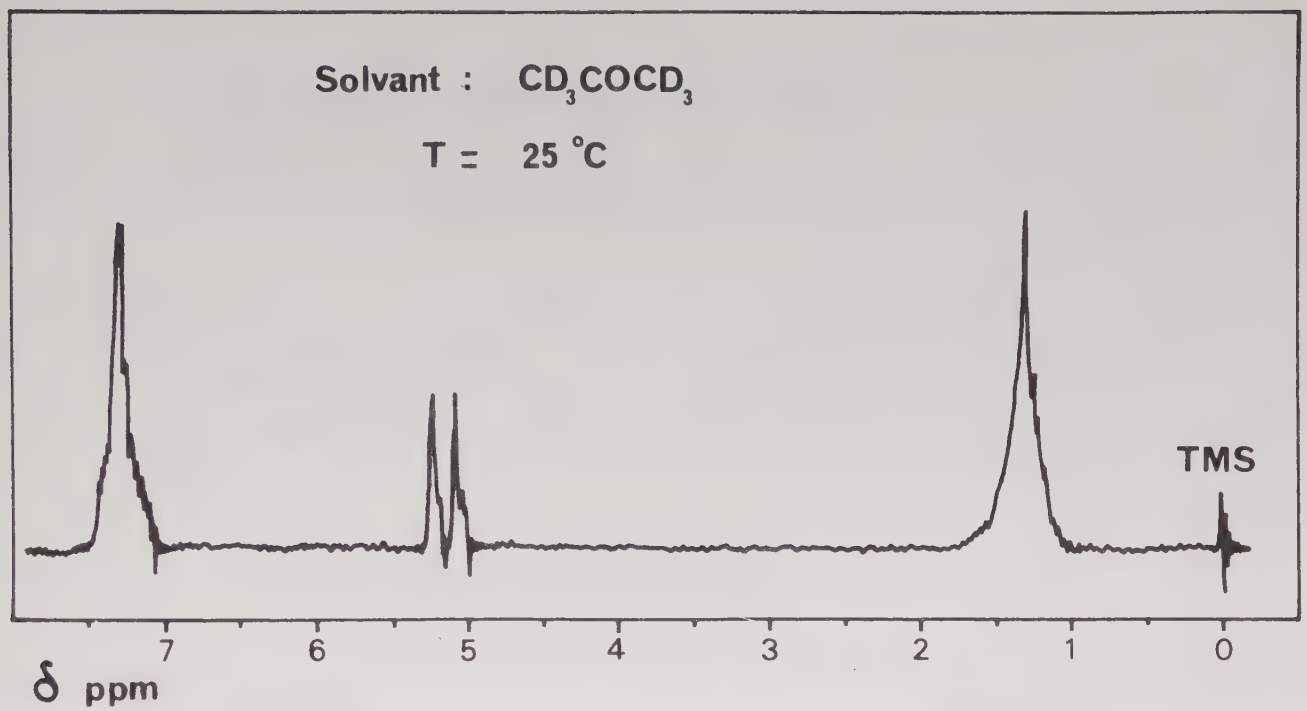


Fig. 1 : Spectre R.M.N. ^1H du diphényl-2,7 octadiène-1,7

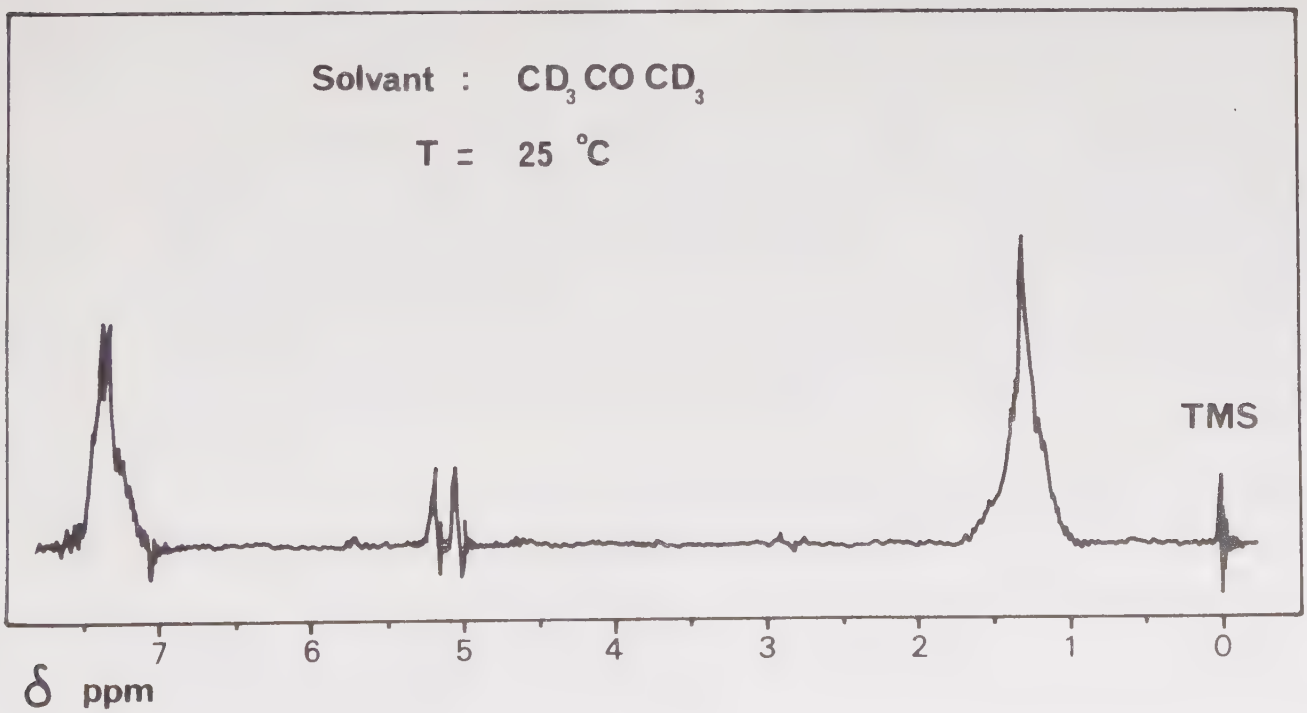


Fig. 2 : Spectre R.M.N. ^1H du diphényl-2,11 dodécadiène-1,11

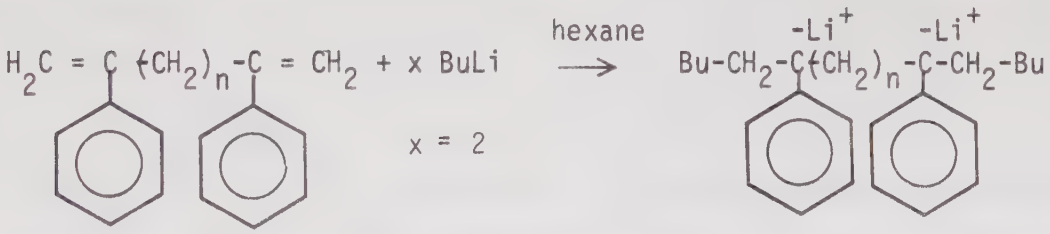
4 - *SYNTHESE DES AMORCEURS ORGANOLITHIENS*

4-1) INTRODUCTION

Nous allons examiner dans ce paragraphe l'ensemble des faits expérimentaux recueillis au cours de la synthèse de ces amorceurs et qui permettent de penser que leur structure est bien celle attendue. Toutefois, une démonstration directe de leur bifonctionnalité sera donnée au paragraphe II-5.

4-2) LES FAITS EXPERIMENTAUX

Ils sont relatifs à la réaction générale écrite ci-dessous : (avec n = 4, sauf indication contraire)



Le mode opératoire est décrit en détail en III-9. Il est à remarquer qu'on peut utiliser indifféremment les isomères secondaire et tertiaire du butyllithium. L'isomère normal n'est pas apparu suffisamment réactif pour être employé ici. De plus, sa purification étant plus délicate, nous avons craint que les impuretés présentes mofidient la stéréospécificité dans la polymérisation ultérieure des diènes.

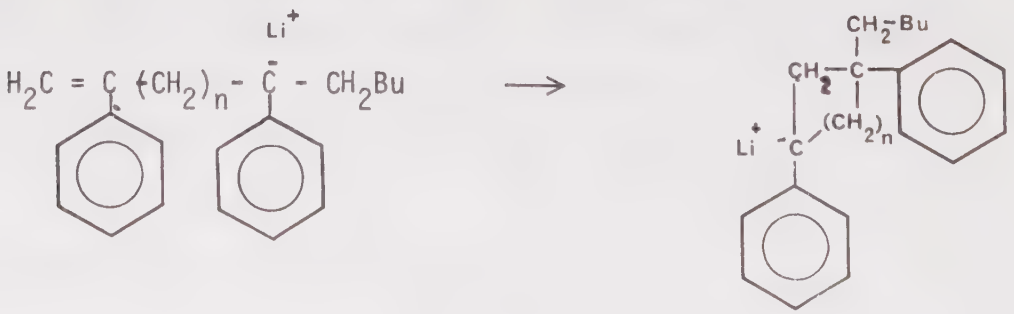
4-2-1) ADDITION DU BUTYLLITHIUM EN QUANTITE STOECHIOMETRIQUE

Dans ce cas particulier, la réaction est très lente à se développer (plus d'une semaine à température ambiante). Nous suivons la réaction en spectrophotométrie U.V. (à l'oeil nu, nous pouvons

voir une coloration rouge orangée). Le maximum de la bande d'absorption est voisin de 335 nm, valeur proche de celle due à l'α-méthylstyryllithium dans le cyclohexane.

Nous remarquons également (Fig. 3) un maximum aux environs de 240 nm, qui ne peut être dû qu'aux double-liaisons du composé "précurseur", qui n'a pas encore réagi. Après avoir laissé évoluer cette solution pendant plusieurs semaines (8 semaines) à température ambiante, nous n'avons constaté ni augmentation de la densité optique à 335 nm, ni diminution de celle à 240 nm.

Par conséquent, nous pouvons dire, outre que la réaction n'est pas totale et doit donc faire intervenir un équilibre, que les carbanions du type α-méthylstyryllithium formés ne sont pas assez nucléophiles pour venir s'additionner aux double-liaisons restantes. Ce fait expérimental vient confirmer les prévisions selon lesquelles les composés du type α-n alkylstyrène ne s'homopolymérisent pas dans les hydrocarbures, après addition avec du butyllithium. D'autre part, ceci lève l'autre objection qui consistait à dire, que la cyclisation de tels produits est toujours possible.



Récemment, certains auteurs [72] ont montré au moyen de calculs théoriques (puis vérifié expérimentalement) que l'orientation face-à-face du styrène et de l'anion benzylique, composés similaires aux nôtres, entraîne une déstabilisation de l'état de transition, rendant impossible l'addition qui conduit à la cyclisation. Or, à l'aide de composés modèles,

nous pouvons nous rendre compte que l'approche du carbanion de la double-liaison (tous deux portés par la même molécule) ne peut se faire que si, à un moment donné, les deux noyaux sont face-à-face.

4-2-2) ADDITION DU BUTYLLITHIUM EN EXCES (x 5 à x 10 fois la quantité stoéchiométrique)

La réaction n'est pas totale lorsque nous opérons en quantité stoéchiométrique. L'existence d'un équilibre nous à fait immédiatement penser à utiliser un excès de butyllithium afin de déplacer l'équilibre.

Dans ce cas, la coloration de la solution se développe beaucoup plus rapidement et au bout de quelques heures, la solution se trouble et un fin précipité rouge sombre se dépose sur les parois de l'appareil.

Nous séparons le filtrat et le précipité.

Le filtrat :

Le spectre U.V. du filtrat montre un maximum d'absorption aux environs de 335 nm. Malheureusement, l'excès de terbutyllithium donne lieu à une absorption importante dès 280 nm, qui nous interdit de voir les double-liaisons éventuellement restantes. Toutefois, l'allure de la courbe d'absorption entre 280 et 200 nm ne se déduit pas par l'homothétie de celle d'une solution de ter-BuLi seul dans l'hexane. Il semble donc rester quelques double-liaisons qui n'aient pas réagi.

Le précipité :

Une fois lavé avec de l'hexane, afin d'éliminer toutes les espèces organométalliques ou non solubles, le précipité est redissous dans le THF. Nous obtenons alors une solution rouge intense, couleur caractéristique des carbanions de type styryl, et dont le spectre U.V. présente un maximum d'absorption vers 340 nm (Fig. 4), et qui est semblable à celui dû aux oligomères de l'α-méthylstyryllithium dans le THF. L'absorption intense à partir de 260 nm, due au solvant, nous empêche encore une fois de vérifier si des double-liaisons subsistent. Cependant, comme nous le montre-

rons au paragraphe II-5, le précipité est uniquement composé (aux erreurs de mesures près) d'espèces organométalliques bifonctionnelles.

Toutefois, nous pouvons faire le bilan de la réaction, en supposant que le coefficient d'extinction molaire de chacune des extrêmités de l'amorceur est égal à celui de l'α-méthylstyryllithium dans le THF ($\varepsilon_{340} = 1{,}5.10^{+4}$ $mole^{-1}.l.cm^{-1}$ (83) et que dans l'hexane ce type d'unité organométallique a un coefficient voisin de $1.0\ 10^{+4}$ $mole^{-1}.l^{+1}.cm^{-1}$).

Désignons par :

N_{Li} : le nombre d'extrêmités organométalliques dans l'hexane en moles.
N'Li : le nombre d'extrêmités organométalliques dans le THF.
N° : le nombre de double-liaisons initialement présentes.

Nous obtenons alors le rendement calculé par rapport aux double-liaisons initialement introduites, en évaluant le rapport

$$Rdt = \frac{N_{Li} + N'_{Li}}{N°}$$

La valeur de ce rapport oscille entre 0,8 et 0,9, suivant les expériences ; ce qui indique que la réaction n'est pas totale.

L'amorceur ainsi préparé est partiellement insoluble (nous ne pouvons pas affirmer que les composés organométalliques présents dans le filtrat sont uniquement monofonctionnels, il y a probablement une certaine solubilité des composés bifonctionnels). Nous avons alors utilisé un précurseur ayant une chaîne méthylenique deux fois plus longue (n = 8) dans le but d'accroître éventuellement la solubilité.

Le comportement de l'amorceur résultant est alors tout à fait analogue ; nous n'avons pas constaté d'augmentation de la solubilité (N_{Li}/N'_{Li})

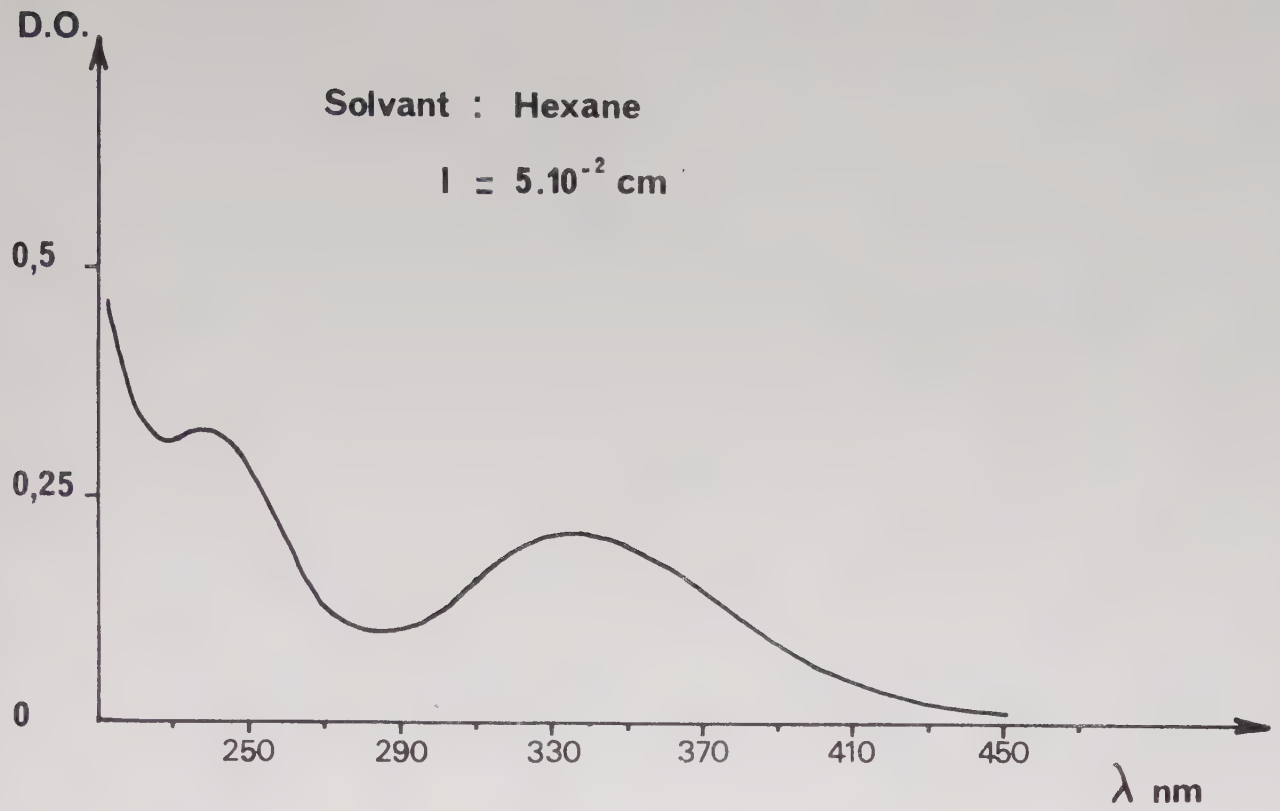


Fig. 3 : Spectre UV de la solution de diphényl-2,7 octadiène-1,7 et de ter-BuLi en quantité stoechiomètrique

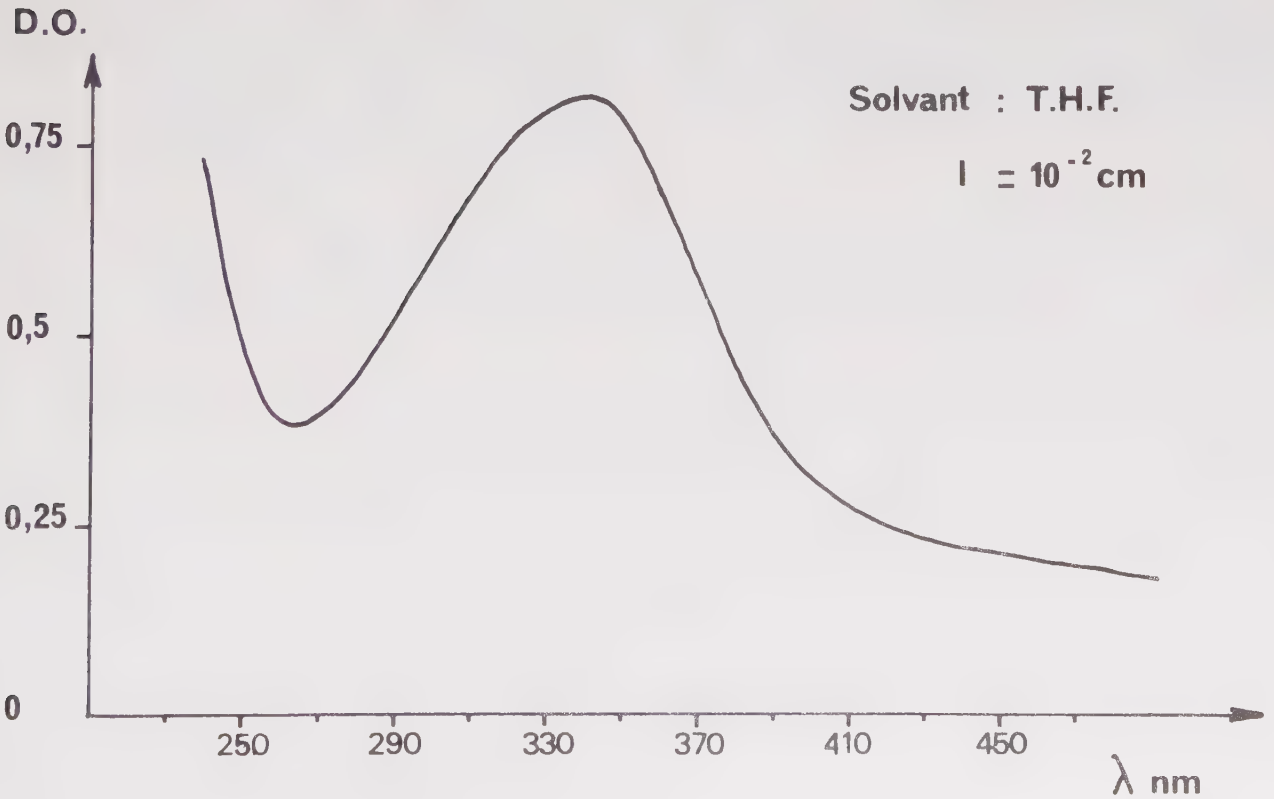


Fig. 4 : Spectre UV dans le T.H.F. du dilithio-4,9 diphényl-4,9 tétraméthyl-2,2,11,11 dodécane

est toujours sensiblement égal à 0,1). Par conséquent, il ne semble pas que l'allongement de la chaîne méthylenique joignant les deux motifs organométalliques provoque une augmentation sensible de la solubilité. La situation ne se trouve pas modifiée lorsqu'on passe de l'hexane au benzène.

4-2-3) CONCLUSION

Nous constatons que la préparation de composés organométalliques bifonctionnels à partir des bis-(phénylvinylidényl)-α,ω alcanes n'est pas une réaction quantitative et que le produit principal est insoluble dans les hydrocarbures. L'effet escompté sur la solubilité, de la chaîne méthylénique s'est révélé inopérant. Toutefois, cette insolubilité sera exploitée en vue d'obtenir une espèce organométallique bifonctionnelle (cf § II-5) exempte de toute impureté.

4-3) CINETIQUE DE LA REACTION PRECEDENTE

Nous essayons ici de proposer un mécanisme très simple qui permet de rendre compte de l'ensemble des phénomènes observés. Il nous permettra, en outre, de mesurer la réactivité des bis-(phénylvinylidényl)-α,ω alcanes vis à vis du ter-BuLi.

Nous préciserons, tout d'abord, quelles sont les hypothèses faites pour vérifier le schéma cinétique proposé.

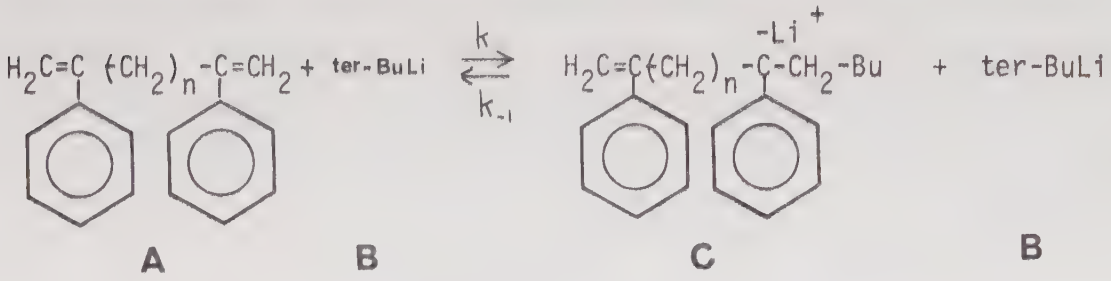
- nous suivons la réaction dans ses premiers instants, avant l'apparition de tout précipité. Toutes les espèces organométalliques peuvent donc être supposées solubles et elles contribuent donc à la densité optique observée à 335 nm.

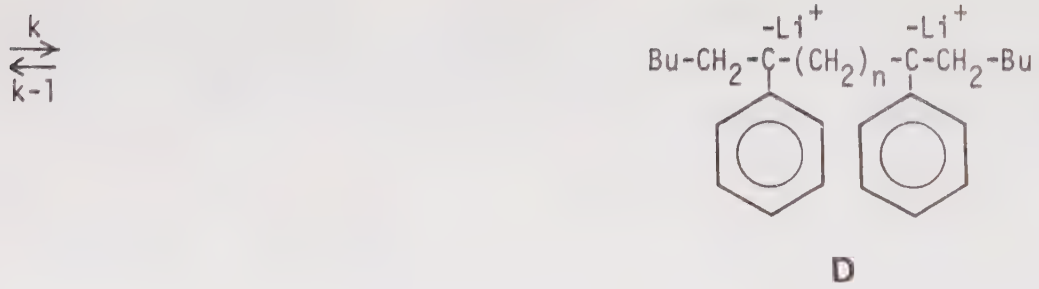
- les double-liaisons sont supposées indépendantes, conséquemment les constantes d'addition sont prises égales, que ce soit la première ou la deuxième addition de ter-BuLi sur la même molécule.

- la constante de vitesse de la réaction inverse est négligée puisque nous sommes aux tous premiers instants.

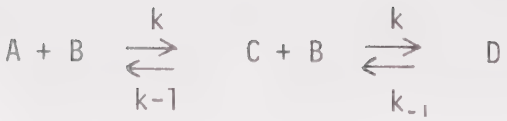
- le degré d'association du ter-BuLi est pris égal à 4 et sa concentration est considérée constante dans la mesure où nous opérons avec un fort excès (x 5 à 10).

Ainsi compte-tenu de ces hypothèses, nous pouvons écrire la réaction de la façon suivante :





En résumé



Nous suivons par spectrophotométrie UV l'apparition des espèces C et D (la concentration instantanée de l'espèce A ne peut être mesurée puisque l'absorption due à l'excès de ter-BuLi masque celle résultant des double-liaisons du composé A).

Nous aboutissons alors au système d'équations différentielles

$$\frac{d\,A}{dt} = -kAB^{\alpha} + k_{-1}\,CB^{\alpha}$$

$$\frac{d\,C}{dt} = k\,AB^{\alpha} - k_{-1}\,CB^{\alpha}$$

$$\frac{d\,D}{dt} = k\,CB^{\alpha} - k_{-1}\,D \quad (\frac{dB}{dt} = 0)$$

$\alpha = 1/4$ et les lettres désignent les concentrations des divers motifs des composés correspondants.

soit en négligeant k_{-1}

$$\frac{dA}{dt} = -k\,AB^{\alpha}$$

$$\frac{dC}{dt} = k\,AB^{\alpha}$$

$$\frac{dD}{dt} = k\,CB^{\alpha}$$

Appelons $u = C + D$. Nous voyons que u est la quantité mesurée par spectrophotométrie UV : $u = D_{335}/\varepsilon_{335.1}$.

Il vient alors

$$\frac{d\,(C+D)}{dt} = k\,AB^{\alpha}$$

$A_o = A + C + D = A + u$ où A_o est la concentration initiale en double-liaisons.

$$\frac{du}{dt} = k\,B^{\alpha}\,(A_o - u)$$

$$\frac{du}{dt} + k\,B^{\alpha}\,u = k\,A_o\,B^{\alpha}$$

$$u = A_o\,(1 - \exp(-k\,B^{\alpha}\,t)$$

$$\mathrm{Ln}(A_o - u) = -kB^{\alpha}t + \mathrm{Ln}\,A_o$$

Par conséquent, le fait que la courbe $\mathrm{Ln}(A_o - u) = f(t)$ (cf Fig. 5) est une droite, valide notre mécanisme. La connaissance de B^{α} nous permet de calculer la constante k à partir de la pente de cette droite.

Nous trouvons (pour le diphényl-2,11 dodécadiène-1,11)

$k = 2{,}6.10^{-5}$ mole$^{-1/4}$. l$^{+1/4}$ .sec^{-1} à 33°C

avec un coefficient de corrélation linéaire $\rho = 0{,}981$.

La valeur de ce coefficient vient confirmer le mécanisme proposé, au moins dans les premiers instants de la réaction.

5 - *FONCTIONNALITE DE CES NOUVEAUX AMORCEURS*

5-1) INTRODUCTION

Nous avons un composé organolithien insoluble et nous nous proposons de vérifier son utilité comme amorceur bifonctionnel dans la polymérisation des diènes.

Deux voies sont possibles pour cette vérification :

a) L'identification précise de la structure de ce composé et en particulier la confirmation de la présence de deux atomes de lithium par molécule, en position 4 et 13 (nous ne considérons ici que le cas du dilithio-4,13 diphényl-4,13 tétraméthyl-2,2,15,15 hexadécane, qui sera désigné ultérieurement comme l'amorceur (1)).

b) La démonstration de la bifonctionnalité des polymères

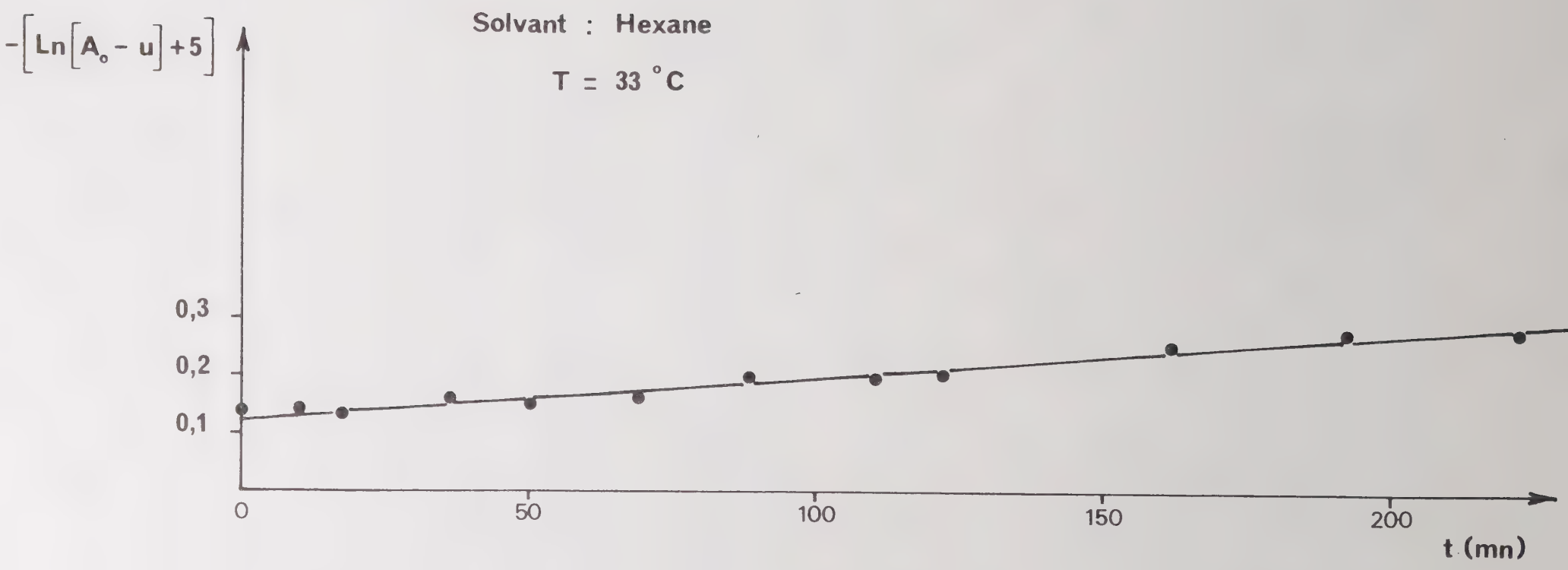


Fig. 5 : $Ln(A_0 - u) = f(t)$ pour l'addition du ter-BuLi sur le diphényl-2,11 dodécadiène-1,11

"vivants" obtenus à partir de cet amorceur.

C'est la deuxième voie que nous avons choisie. En effet, le résultat final cherché est la synthèse de copolymères triséquencés (ABA), ce qui implique qu'il y ait bien croissance simultanée aux deux extrémités. Or, l'existence de deux atomes de lithium par molécule, ne garantit en aucune manière la bifonctionnalité du polyisoprényllithium résultant. L'amorçage de la polymérisation pourrait, en particulier, se produire sur un des centres actifs seulement pour tout ou partie des chaînes. On aboutirait alors à un copolymère AB, dont la présence s'est révélée très néfaste pour les propriétés mécaniques du copolymère triséquencé ABA.

De même, un rapport v_i/v_p trop faible (où v_i est la vitesse d'amorçage de l'isoprène et v_p sa vitesse de polymérisation) conduirait à des résultats analogues, en fournissant d'autre part, une séquence centrale polydiène de polymolécularité élevée.

L'avantage de la deuxième voie réside, dans le fait qu'elle intègre les conséquences des deux remarques précédentes et qu'elle permet donc d'apprécier rapidement l'utilité du composé 1 en tant qu'amorceur de polymérisation.

5-2) METHODE DE VERIFICATION DE LA BIFONCTIONNALITE DES POLYISOPRENYLLITHIUMS AMORCES PAR LE COMPOSE (1)

En polymérisation anionique, et lorsque les centres actifs (carbanions, ...) sont suffisamment stables, il est possible de relier la masse moyenne en nombre au nombre de centres actifs. On a ainsi

$$\overline{M_n} = \frac{m}{C}$$

où $\overline{M_n}$: désigne la masse moyenne en nombre ($\overline{M_n} = \dfrac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i}$)

m : désigne la masse du polymère (en g)

C : désigne le nombre de centres actifs (mole)

Cette formule est applicable dans le cas où chaque macromolécule ne porte qu'un centre actif à son extrêmité. Elle se modifie simplement, si la chaîne comporte un carbanion à chacune de ses extrémités.

$$\overline{M_n} = \frac{2\,m}{C}$$

Ainsi, la connaissance de m et de C permet de calculer une masse moyenne en nombre théorique $\overline{M_{nth.}}$. Nous pouvons évidemment déterminer expérimentalement la masse ($\overline{M_{n\ exp.}}$), et ceci aussi bien avec des méthodes absolues (tonométrie, osmométrie) qu'avec des méthodes se référant à un étalonnage préalable (CPG : chromatographie par perméation de gel).

L'accord ou non, entre les valeurs théoriques ($\overline{M_{n\ th.}}$) et les valeurs expérimentales ($\overline{M_{n\ exp.}}$), entraîne l'affirmation ou l'infirmation respectivement de la bifonctionnalité des polyisoprényllithiums.

La mesure de m est la plus simple puisqu'elle consiste à peser le polymère, après un séchage rigoureux. Généralement, nous avons récupéré le polymère par évaporation du solvant ce qui permet de recueillir les faibles masses qui ont une influence considérable sur la $\overline{M_n}$.

Pour déterminer C, nous avons utilisé la spectrophotométrie U.V. (cf. III-5) qui donne une valeur relativement précise ($\Delta\,\varepsilon/\varepsilon \simeq 2\ \%$).

5-2-3) RESULTATS

Nous avons donc synthétisé (cf. III-10) une série de polyisoprènes (réf. 10 à 14), en mesurant soigneusement pour chacun la concentration du polyisoprényllithium correspondant et la masse de polymère obtenu.

L'ensemble est consigné dans le tableau 6.

TABLEAU 6

Ref.*	m (g)	C (mole)	$\overline{M}_n$ th.	$\overline{M}_n$ exp. (VPO ou osmo)	$\overline{M}_n$ (CPG)
10	1,95	$5 .10^{-4}$	78.000	7.000	-
11	4,67	$2,1 .10^{-4}$	44.500	47.000	45.000
12	8,83	$0,8 .10^{-4}$	220.000	230.000	230.000
13	5,25	$0,79.10^{-4}$	132.000	132.000	128.000
14	4,75	$1,33.10^{-4}$	71.500	73.000	75.000

* Les numéros des références commençant par 1 signifient que les polyisoprènes ait été obtenus à partir de l'amorceur 1 : le dilithio-4,13 diphényl-4,13 tétraméthyl-2,2,15,15 hexadécane.

Nous remarquons que l'accord est assez satisfaisant entre la $\overline{M}_{n\ th.}$ et la $\overline{M}_{n\ exp.}$, que cette dernière soit déterminée par osmométrie ou par C.P.G. Nous pouvons visualiser cet accord en observant la Figure 6. Les points s'alignent aux erreurs de mesures près.

Ainsi, la bifonctionnalité des espèces organométalliques précipitées montre que la destruction d'un seul des deux centres actifs portés par chaque molécule est faible.

Toutefois, cet accord entre la $\overline{M}_{n\ th.}$ et la $\overline{M}_{n\ exp.}$ ne nous permet pas de dire si les polymères ont des masses faiblement ou fortement dispersées. Nous savons que, si le rapport V_i/V_p est trop faible : par exemple à cause de l'insolubilité de l'amorceur 1 , nous aboutirions à des polymères de polymolécularité élevée. Il en serait de même, si la réactivité d'un des centres actifs se trouvait diminuée après que l'autre ait réagi. Autrement dit, l'analyse de la distribution des masses macromoléculaires nous renseignera sur la valeur du rapport V_i/V_p, sur l'identité de réactivité des deux centres actifs portés par la molécule d'amorceur 1 et sur l'existence ou non d'une seule espèce organométallique (ici bifonctionnelle).

5-3) DISTRIBUTION DES MASSES MACROMOLECULAIRES

Nous savons que l'indice le plus souvent utilisé pour caractériser la largeur de la distribution des masses est le rapport $\overline{M_p}/\overline{M_n}$, où $\overline{M_p}$ représente la masse moyenne en poids. La $\overline{M_p}$ se détermine de façon absolue par mesure de la diffusion de la lumière. Outre que la précision des mesures de $\overline{M_p}$ et $\overline{M_n}$ des homopolymères ne dépasse pas en général 5 % dans les meilleures conditions, celle de $\overline{M_p}$, dans le cas des copolymères, est encore plus entâchée d'erreur puisque la connaissance de la $\overline{M_p}$ "vraie" exige trois séries de mesures dans trois solvants différents.

Or, comme nous voulons pouvoir comparer entre autre chose les distributions des homopolyisoprènes à celles des copolymères triséquencés SIS poly(styrène-b-isoprène) correspondants, nous avons utilisé une méthode plus rapide, à savoir la chromatographie par perméation de gel (C.P.G.).

La C.P.G. donne directement un certain type de courbes de distribution. La résolution n'est pas parfaite [73], mais la méthode est rapide, reproductible et assez précise quand on s'intéresse à des masses macromoléculaires. Le chromatogramme est la courbe résultant de la superposition de distributions gaussiennes dues à chaque type de macromolécules. La hauteur de la courbe, à un volume d'élution donné, n'est pas exactement proportionnelle à la concentration d'une espèces déterminée, puisqu'elle est influencée par les concentrations des espèces voisines. Même pour les conditions opératoires optimales (débit, concentration du polymère...) les distributions des masses, obtenues par C.P.G., tendent à être plus larges [73] qu'elles ne le sont.

Toutefois, la C.P.G. a l'avantage par rapport aux autres méthodes de montrer clairement l'existence, s'il y a lieu, de plusieurs espèces de macromolécules.

5-3-1) CALCUL DU RAPPORT $\overline{M_p}/\overline{M_n}$ A PARTIR DES CHROMATOGRAMMES

Bien que des calculs utilisant un programme permettent une détermination précise de $\overline{M_p}/\overline{M_n}$, nous aurons recours ici à une voie simplifiée due à CRAMOND et coll. [74]. Elle consiste à analyser les chromatogrammes (voir Figure 7 et 8) à chaque demi-top. Pour ce faire, nous traçons la courbe sur un papier calque, nous découpons à chaque demi-

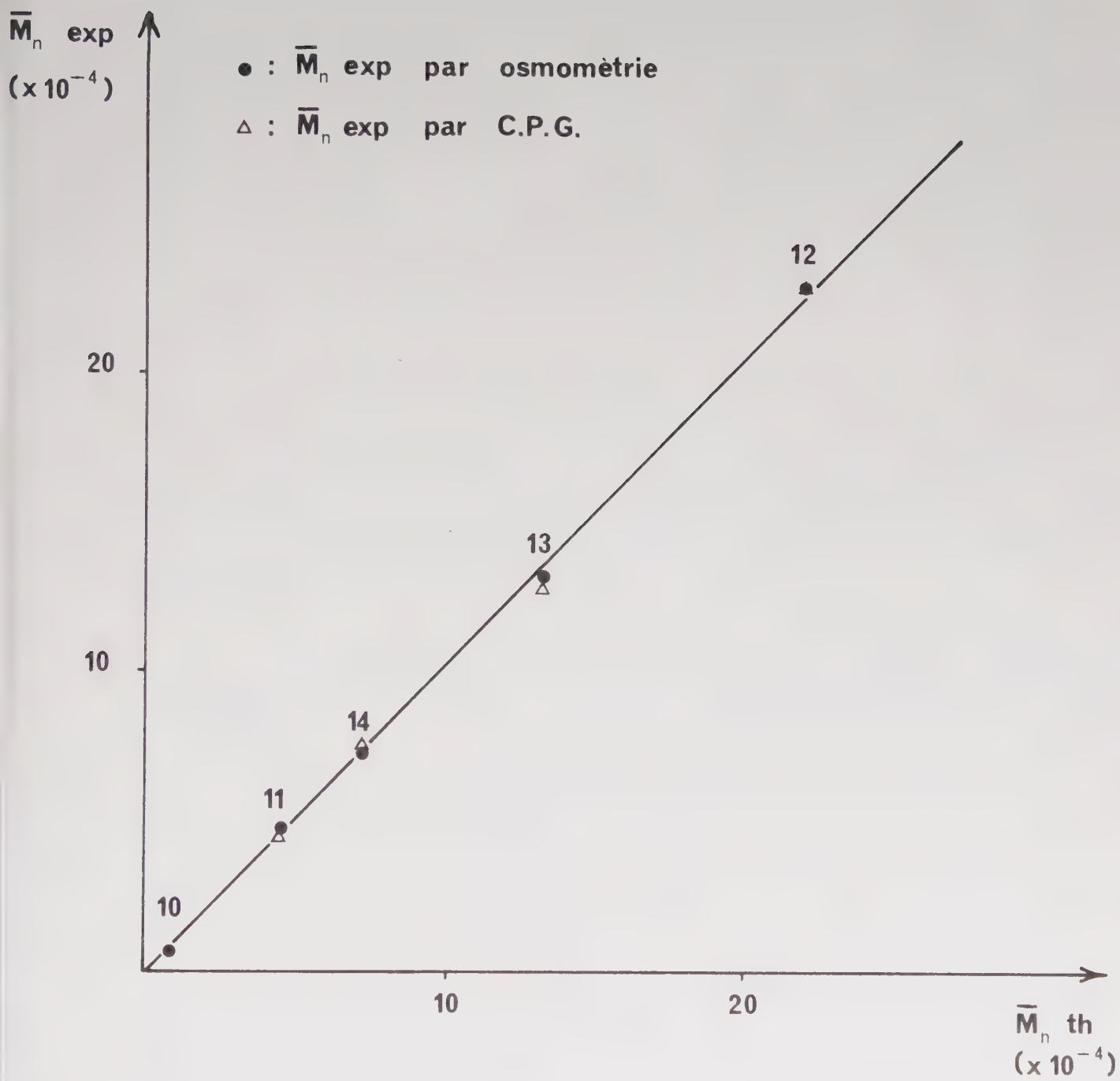


Fig. 6 : Fonctionnalité de l'amorceur 1 : le dilithio-4,13 diphényl-4,13 tétraméthyl-2,2,15,15 hexadécane

top et enfin nous pesons. A partir de ces données, il est possible de construire directement la courbe des pourcentages cumulées. Cette courbe est reportée sur un papier gausso-logarithmique. L'obtention d'une droite sur la totalité de l'échelle (pratiquement jusqu'à 95 %) nous montre que les masses macromoléculaires se distribuent suivant une seule loi normale et que par conséquent un seul type de macromolécules existe. La présence de deux courbes de distribution normales ou plus, se traduirait sur la figure par au moins un changement de pente. Toutefois, lorsque la différence entre les masses moyennes est faible, il n'est pas possible d'observer de changement de pente. Dans notre cas, les masses moyennes ne pouvant varier éventuellement que du simple au double, la présence ou non d'un changement de pente sera significative.

Afin de préciser cette méthode, nous allons détailler les calculs pour le polyisoprène réf. 00, dont nous savons qu'il ne contient qu'une seule espèce de macromolécules, (l'amorceur employé a été le ter-BuLi et les conditions opératoires ont été rigoureusement controlées afin de réduire au minimum toutes les réactions de terminaison qui ont pour effet d'élargir la distribution des masses).

Le chromatogramme du polyisoprène réf. 00 est donné sur la Figure 7. Les conditions d'enregistrement des chromatogrammes sont fournies en III-8-1.

Polyisoprène: réf. 00
Amorceur : ter-BuLi
Solvant : hexane
θ : 15°C
$\overline{M_n}$ (C.P.G.) : 2760

Nous donnons dans le tableau 7, les valeurs permettant de construire la courbe des pourcentages annulés.

TABLEAU 7

Volume d'élution (en tops)	Volume d'élution (en cm^3)	Poids cumulés (g)	% cumulés
27	135	0,0034	1,45
27,5	137,5	0,0131	5,57
28	140	0,0414	17,62
28,5	142,5	0,1102	46,89
29	145	0,1785	75,96
29,5	147,5	0,2184	92,94
30	150	0,2259	96,13
30,5	152,5	0,2309	98,25
31	155	0,2350	100

Nous reportons en abscisse (Fig. 9) les pourcentages indiqués dans le dernière colonne en fonction des volumes d'élution. Ce graphique comporte en abscisse une échelle non-linéaire qui correspond aux probabilités cumulées de réalisation d'un évènement suivant une loi normale.

Nous obtenons, pour le polyisoprène réf. OO, une droite jusqu'à 95 % environ. Sur la même figure, nous donnons le courbe d'un échantillon de polystyrène standard d'indice nominal $\overline{M_p}/\overline{M_n}$ égal à 1. Dans ce cas également, nous vérifions une bonne linéarité jusqu'à 95 %. Il semble que ce phénomène soit général et dépende des conditions opératoires [75]. Nous pouvons toutefois affirmer que le chromatogramme peut être considéré comme une courbe de Gauss s'il y a linéarité jusqu'à 95 %.

Pour calculer $\overline{M_p}/\overline{M_n}$, nous commençons par déterminer l'écart-type σ_C du chromatogramme en mesurant la différence des volumes d'élution correspondants à 16 % et 50 % (Fig. 9) (cette différence est égale par définition à une unité σ pour une loi de Gauss-Laplace). Ensuite, nous convertissons σ_C en écart-type relatif à des masses moléculaires (σ) en divisant σ_C par la pente k de la courbe d'étalonnage de C.P.G. (établie évidemment dans les mêmes conditions opératoires). Nous pouvons ensuite écrire les relations suivantes [74].

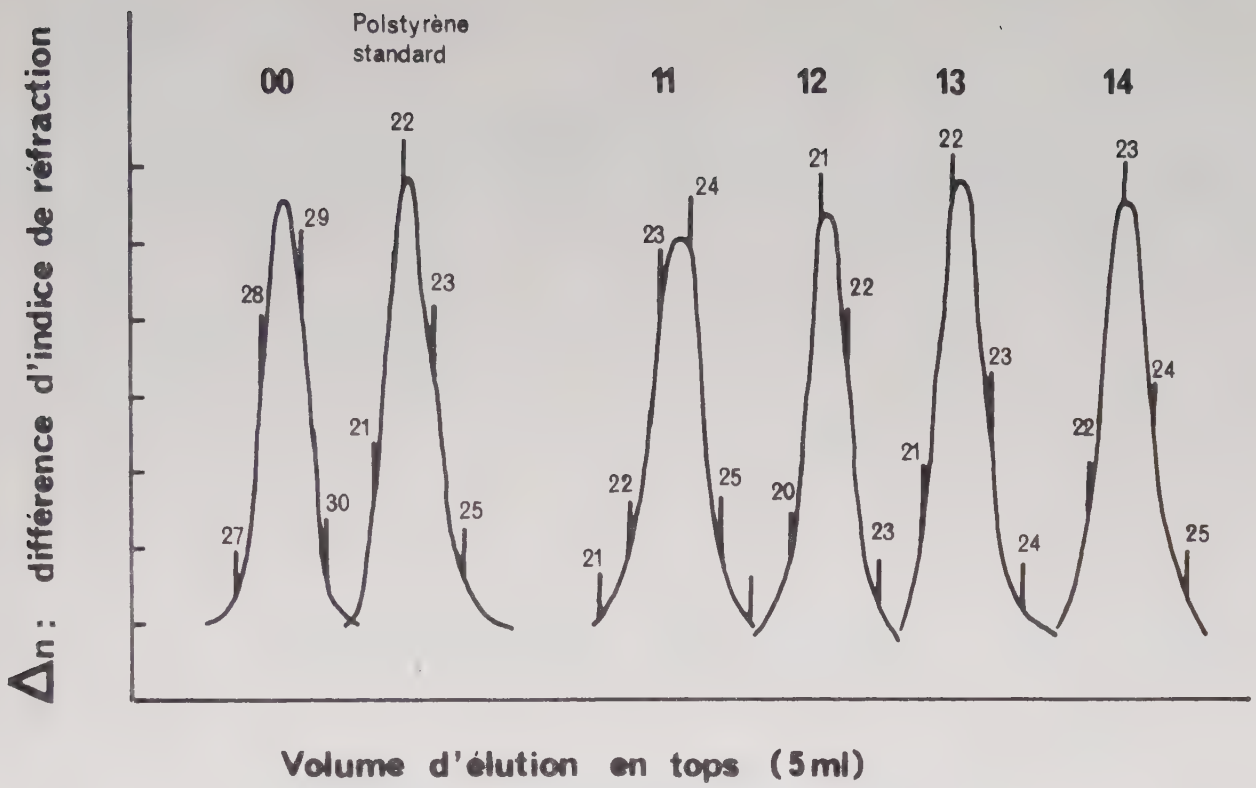


Fig. 7 : Chromatogrammes(C.P.G.) des polyisoprènes préparés à partir de l'amorceur 1.(sauf ref 00)

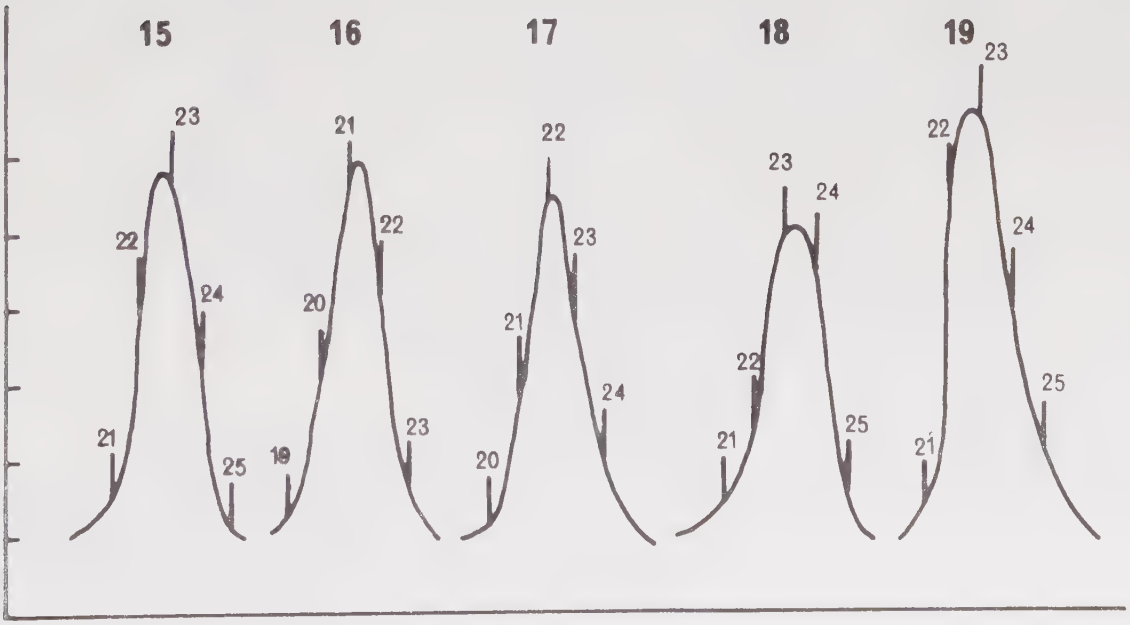


Fig. 8 : Chromatogrammes (C.P.G.) des copolymères SIS préparés à partir de l'amorceur 1

$\overline{M_p} = \overline{M}$ (50 %) exp (1/2 σ^2) : $\overline{M}$ (50 %) : masse déduite de la valeur du volume d'élution lu à 50 %.

$$\frac{\overline{M_p}}{\overline{M_n}} = \exp(\sigma^2)$$

avec $\sigma = \sigma_C / k$

Nous avons pour notre courbe d'étalonnage $k = 8{,}06$ (cm^3/unité Ln $\overline{M}$)

Les résultats sont consignés dans le tableau 8.

TABLEAU 8

Réf.	$\overline{M_n}$	σ_C (cm^3)	σ	σ^2	$\overline{M_p}/\overline{M_n}$
00	2.760	3,25	0,403	0,162	1,18
Polystyrène standard *	111.000	3,20	0,397	0,158	1,17

* Waters Associates.

L'indice atteint pour un polyisoprène synthétisé anioniquement (et mesuré dans nos conditions) est de l'ordre de 1,18. Cette valeur est comparable à celles obtenues par d'autres auteurs (76).

Toutefois, ces valeurs (1,18 et 1,17) peuvent être considérées comme élevées pour des polymères synthétisés anioniquement. Un exemple donné par les auteurs précédents illustrent l'imperfection de la résolution en C.P.G., qui conduit à des valeurs de I ($\overline{M_p}/\overline{M_n}$) plus grandes que celles

calculées à partir des méthodes conventionnelles. Ils déterminent l'indice I (= 1,18 dans leur cas) d'un polyisoprène au moyen de l'osmométrie ($\overline{M_n}$) et de la diffusion de la lumière ($\overline{M_p}$), valeur qu'ils comparent à celles calculées d'après la C.P.G. (I = 1,37) dans le chloroforme (à 35°C) et I = 1,24 dans le cyclohexane (à 35°C). Les différences constatées sont suffisamment significatives et nous avons pu également vérifier ce phénomène dans le cas du polystyrène standard (I = 1,17 cf Tableau 8 ; I = 1,01 valeur fournie par Waters Associates).

Ainsi, les valeurs des indices I (= $\overline{M_p}/\overline{M_n}$) données dans les tableaux suivants nous semblent devoir être considérées comme des limites supérieures.

5-3-2) RESULTATS

Ce calcul a été répété pour tous les échantillons de polyisoprènes (11 à 14), ainsi que pour cinq copolymères triséquencés (Fig. 8 et 10).

Nous avons vérifié que les courbes précédentes étaient bien linéaires jusqu'à 95 % (l'exemple est donné pour les produits 13 et 18, Figure 10). Nous fournissons dans les tableaux 9 et 10, l'ensemble des résultats concernant les indices $\overline{M_p}/\overline{M_n}$

TABLEAU 9

Ref.	M_n (C.P.G.)	$\overline{M_p}/\overline{M_n}$
11	45.000	1,40
12	230.000	1,25
13	128.000	1,28
14	75.000	1,30

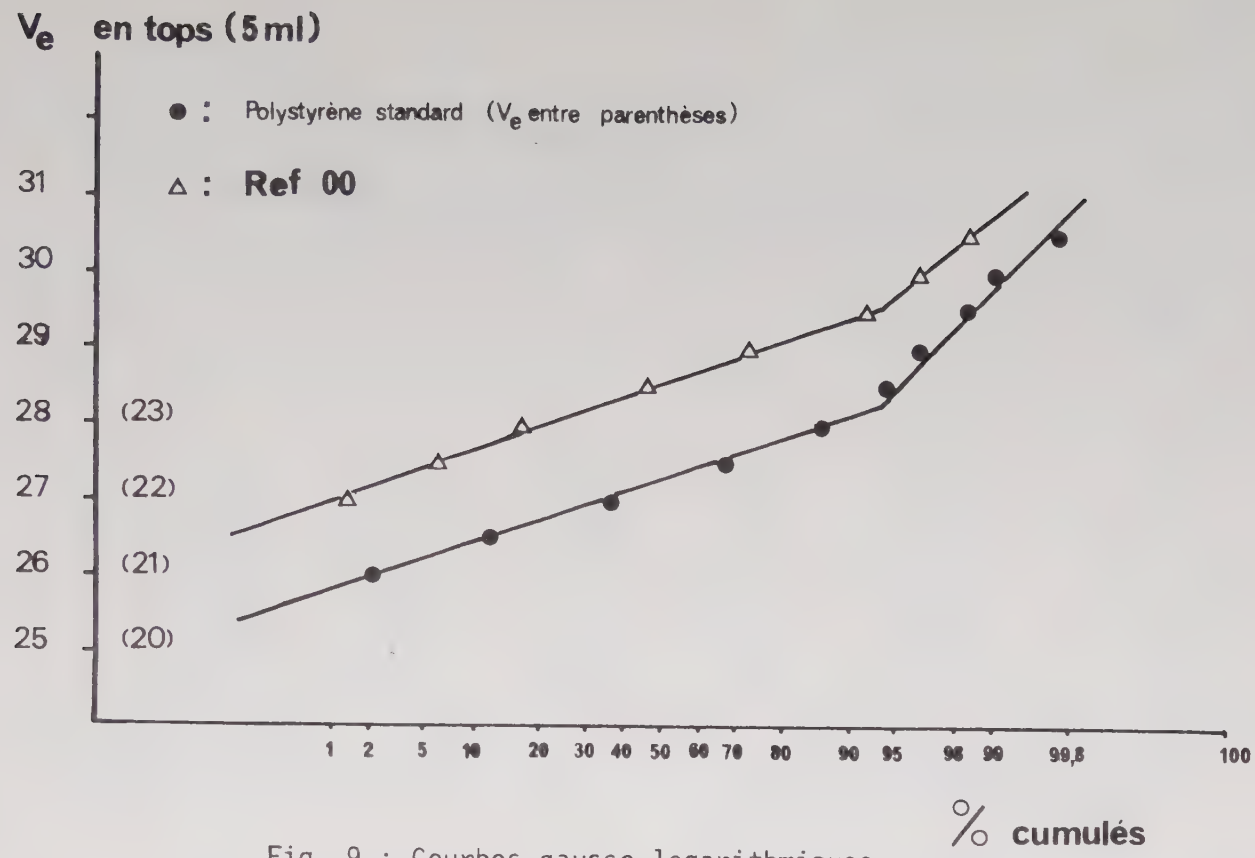


Fig. 9 : Courbes gausso-logarithmiques

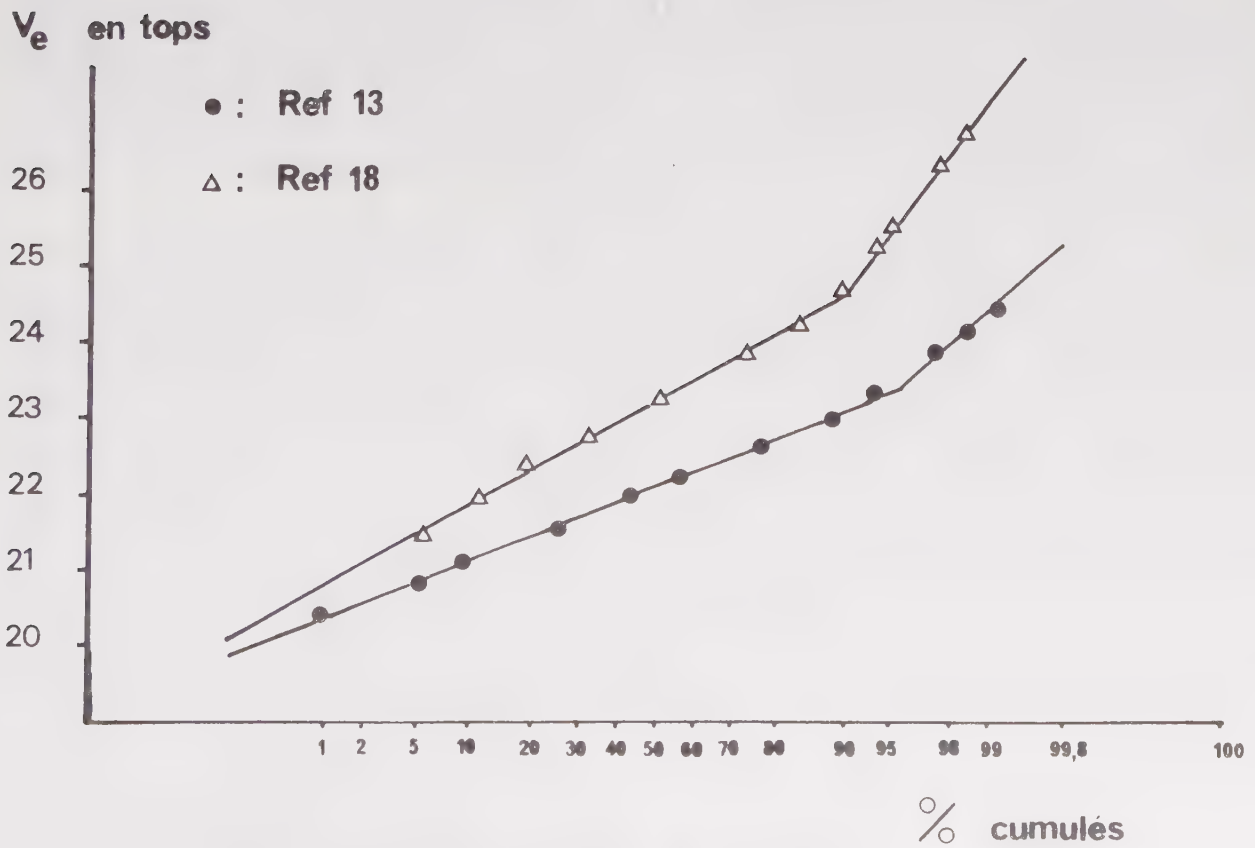


Fig. 10 : Courbes gausso-logarithmiques

TABLEAU 10

COPOLYMERES SIS POLY(STYRENE-b-ISOPRENE)

Réf.	$\overline{M_n}$ (th)	$\overline{M_n}$ (osmo)	$\overline{M_n}$ (C.P.G.)	$\overline{M_p}/\overline{M_n}$	$\overline{M_n}$ (séquence centrale)	$\overline{M_p}/\overline{M_n}$ (séq. centrale)
15	95.000	93.000	90.000	1,37	82.000	1,30
16	220.000	210.000	213.000	1,40	102.000	1,22
17	150.000	145.000	144.000	1,50	87.000	1,29
18	63.000	67.000	67.000	2,00	55.000	1,50
19	82.000	89.000	85.000	2,24	68.000	1,68

* L'addition de styrène dans le T.H.F. a été faite à température ambiante (20°C)

La première remarque issue de ces résultats concerne à la fois les polyisoprènes et les copolymères triséquencés SIS. La linéarité, sur la plus grande partie des courbes volume d'élution|-probabilités d'une loi normale, montre que chaque chromatogramme correspond à une seule loi normale et par conséquent à un seul type de macromolécules. D'autre part, l'accord entre les masses moyennes en nombre théoriques et les masses expérimentales indique que l'amorceur 1 permet la synthèse de polyisoprényllithium essentiellement bifonctionnels.

La seconde remarque est relative aux valeurs des différents indices $\overline{M_p}/\overline{M_n}$. Les polyisoprènes (de 11 à 14) présentent des indices légèrement supérieurs à celui du polyisoprène 00. Sans aucun doute, cet élargissement des distributions des masses est dû à l'insolubilité de l'amorceur 1 . La réaction de l'isoprène avec cet amorceur est réalisée par des additions successives, d'autant plus nombreuses que les masses recherchées sont plus grandes. Nous constatons d'ailleurs, une légère décroissance des indices $\overline{M_p}/\overline{M_n}$ lorsque les masses augmentent. Toutefois, les valeurs raisonnables obtenues (de 1,25 à 1,40) montrent que la structure de l'amorceur 1 donne un rapport V_i/V_p sufiisamment grand et permet la synthèse de polymère de polymolécularité modérée.

En ce qui concerne les copolymères, le rapport $\overline{M_p}/\overline{M_n}$ est toujours plus grand que pour les homopolymères correspondants (séquence centrale). Il faut voir là probablement l'intervention de réactions de destruction qui proviennent des additions supplémentaires de T.H.F. et de styrène.

5-4) CONCLUSION

L'amorceur 1 , le dilithio-4,13 diphényl-4,13 tétraméthyl -2,2,15,15 hexadécane, fournit les espèces organométalliques essentiellement bifonctionnelles. D'autre part, l'indice $\overline{M_p}/\overline{M_n}$ des polymères obtenus est relativement satisfaisant et nous pouvons penser que cet amorceur 1 est bien adapté à la synthèse des copolymères triséquencés ABA où B est un polydiène.

6 - *MICROSTRUCTURE DES POLYISOPRENES OBTENUS A PARTIR DE L'AMORCEUR 1*

6-1) INTRODUCTION

Maintenant que nous disposons d'un nouvel amorceur organolithien bifonctionne, synthétisé sans base de Lewis, il est intéressant de savoir si la microstructure des polyisoprènes ainsi amorcés est identique ou non à celle obtenue à partir des amorceurs stéréospécifiques traditionnels, à savoir les isomères du butyllithium utilisés dans l'hexane.

Comme nous l'avons vu (I-4), le polyisoprène peut présenter quatre types d'enchaînements différents : cis-1,4, trans-1,4, 3,4 et 1,2. L'amorçage par les organolithiens dans les hydrocarbures conduit à un pourcentage élevé (90 %) d'enchaînements 1,4. L'addition de bases de Lewis diminue ce pourcentage. D'autre part, la proportion relative aux motifs cis-1,4 par rapport aux motifs trans-1,4 est très variable suivant les méthodes d'analyses employées (tableau 3).

L'utilisation de l'infrarouge, la première historiquement utilisée, donne toujours un pourcentage de motifs cis-1,4 supérieur à 90 %. C'est-à-dire qu'elle ne "voit" pas les motifs de configuration trans. La résonance magnétique nucléaire fournit un taux voisin de 70 % pour les motifs cis. Ainsi, nous avons préféré recourir à la R.M.N. pour comparer la stéréorégu-

larité des polyisoprènes préparés à partir des nouveaux amorceurs à celle des polyisoprènes synthétisés avec les butylithiums. Tout d'abord, la RMN ^{13}C nous permettra de dénombrer les différents motifs, puis la RMN ^{1}H nous servira à calculer les pourcentages de ces divers motifs.

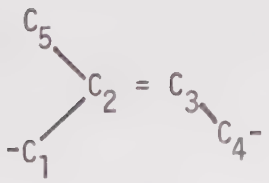
6-2) ETUDE PAR R.M.N. ^{13}C DES POLYISOPRENES SYNTHETISES ANIONIQUEMENT

Lorsque nous avons commencé cette étude, seuls DUCH et GRANT (77) avaient publié les spectres de ^{13}C du caoutchouc naturel (polyisoprène cis-1,4) et de la gutta-percha (polyisoprène trans-1,4) (voir figure 11). A l'aide de leurs résultats, nous avons essayé d'interpréter, d'une part le spectre d'un polyisoprène synthétisé à l'aide de ter-Buli/hexane et d'autre part celui d'un polyisoprène obtenu à partir de nos amorceurs bifonctionnels (réf. 13).

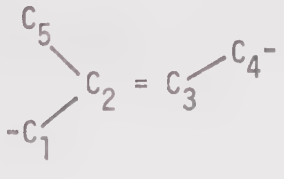
6-2-1) POLYISOPRENE SYNTHETISE PAR LE Ter-BuLi DANS L'HEXANE

Ce polymère a été préparé avec des réactifs soigneusements purifiés et en l'absence totale de base de Lewis (Echantillon réf. 00).

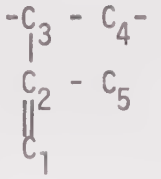
Dans les paragraphes qui suivent, nous adopterons le système suivant pour la nomenclature des carbones dans les divers motifs:



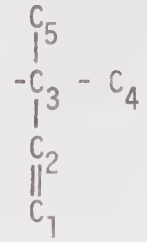
motif cis-1,4



motif trans-1,4



motif-3,4



motif-1,2

Ainsi, le carbone 3 du motif cis-1,4 sera noté de façon abrégée C_3 ; celui du motif trans-1,4 t_3 , celui des motifs 3,4 et 1,2 , V_3 et V'_3 respectivement.

Le spectre de ^{13}C de l'échantillon (réf. 00) est représenté sur la figure 12.

Les déplacements chimiques donnés dans le tableau 11, sont en δ/ppm par rapport au T.M.S.

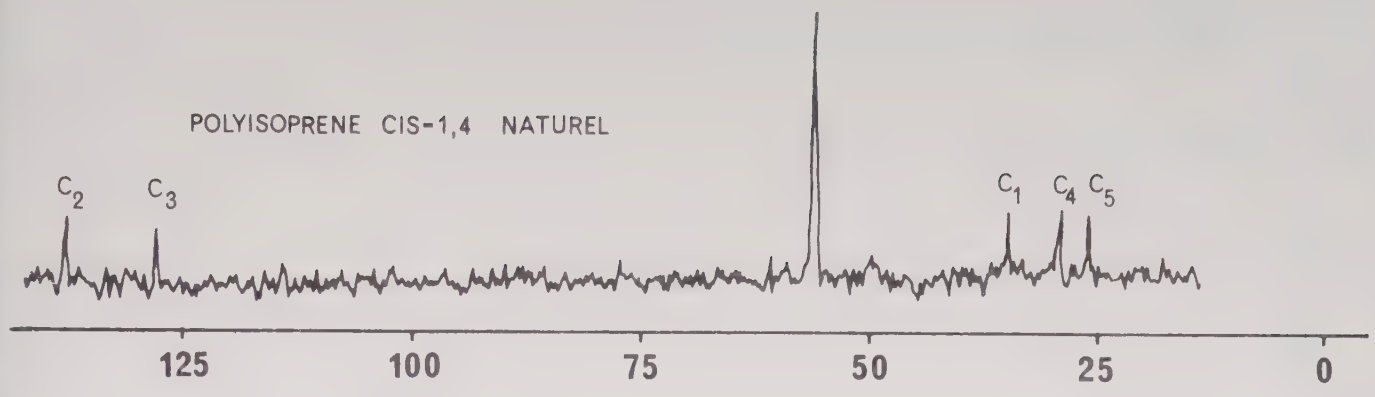
TABLEAU 11

Déplacement chimique observé	Déplacement chimique d'après (77)	Attribution	Déplacement chimique observé	Déplacement chimique d'après (77)	Attribution
147,42			32,38		
135,52	134,8 135,18	t_2 et C_2	31,8		
125,42	125,08	C_3	30,29		
124,60	124,06	t_3	29,81		
111,74			26,84	26,40	C_4 et t_4
48,20			23,84	23,0	C_5
40,44	38,56*	t_1	19,08		
40,19			16,41	15,46	t_5
32,62	32,06	C_1			

* Nous pouvons attribuer ce pic sans ambiguité, malgré la différence de déplacement chimique constaté, grâce à son intensité vis-à-vis de celle des pics voisins.

Les pics les plus intenses sont donc attribués aux carbones des motifs cis-1,4 et trans-1,4. Ces résultats viennent déjà en contradiction avec ceux déduits de l'infrarouge qui donnent, pour des conditions de synthèse identiques, les polyisoprènes comme essentiellement constitués de motifs cis-1,4 (30).

Toutefois, de nombreux pics d'intensités plus faibles (en particulier des épaulements) n'ont pas été attribués. Un article plus récent (78) nous a permis de poursuivre le dépouillement de ce spectre. Ces auteurs ont localisé les signaux dûs, par exemple, aux carbones appartenant à des unités cis-1,4



Obtenu avec 348 accumulations

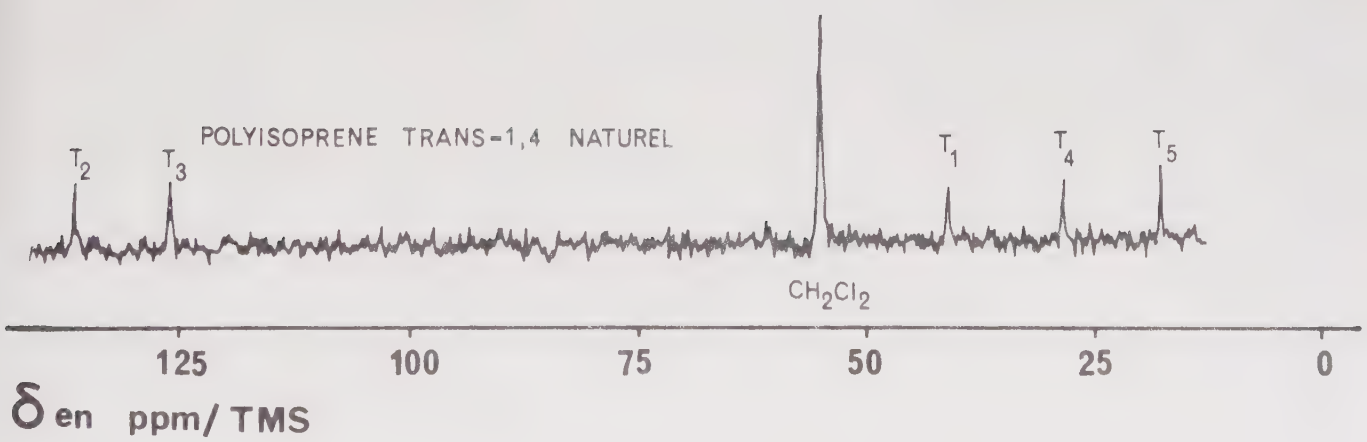


Fig. 11 : Spectres R.M.N. ^{13}C d'après DUCH et GRANT (77)

Solvant : CH_2Cl_2 , obtenu avec 183 accumulutions

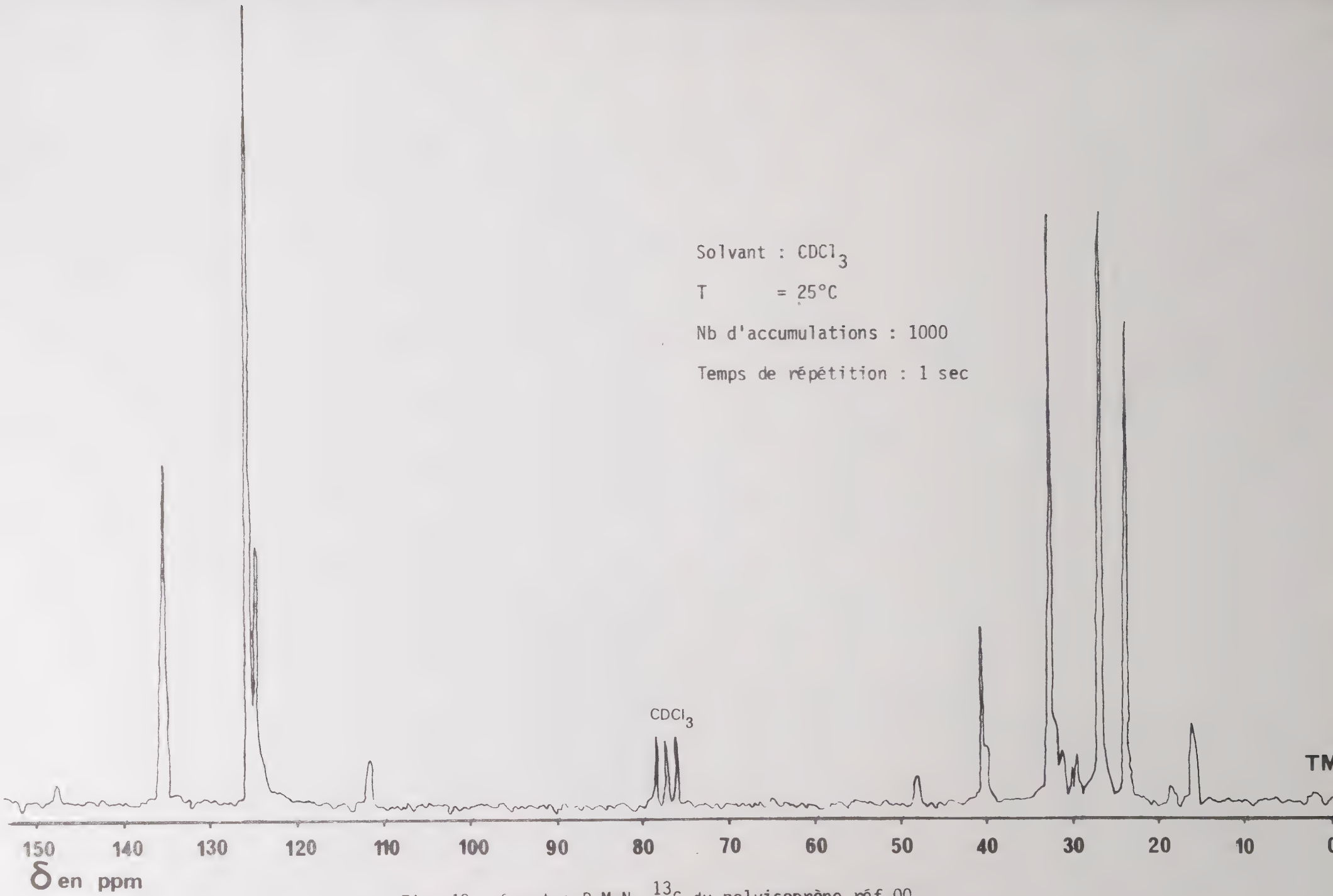


Fig. 12 : Spectre R.M.N. ^{13}C du polyisoprène réf 00.

suivies d'unités trans-1,4.

TABLEAU 12 (d'après 78)

Numéros des carbones	t t*	t c*	c t*	c c*
1	39,67	39,91	32,01	39,25
2	134,38	134,55	134,68	134,85
3	26,69	26,55	26,45	26,36

* : en δ ppm/TMS

Dans les conditions d'enregistrement (nombre des répétitions) de nos spectres, nous n'avons pas observé les dédoublements des pics dûs aux carbones 2 et 4. Mais, nous avons bien noté la présence de deux pics à 40,19 et 32,38 ppm qui peuvent être attribués respectivement à t_1c et c_1t.

Ceci fait, il nous reste à calculer les déplacements chimiques des carbones appartenant à des unités 3,4 de 1,2 puisque les données expérimentales font défaut dans ce cas (à l'époque où a été effectué le travail). Nous pourrons décider si les deux types d'enchaînement coexistent ou non dans les polyisoprènes anioniques. Dans ce but, nous avons choisi d'utiliser des coefficients de corrélation [79] plutôt que des composés modèles. En effet, nous n'avons pas trouvé dans la littérature les déplacements chimiques de tous les carbones (en particulier pour les carbones saturés) du diméthyl-3,3 butène-1 et du diméthyl-2,3 butène-1, respectivement composés modèles des enchaînements 1,2 et 3,4.

Nous avons obtenu ainsi (tableau 13)

TABLEAU 13

Enchaînement 3,4 (ppm/TMS)					Enchaînement 1,2 (δ ppm/TMS)				
V_1	V_2	V_3	V_4	V_5	V'_1	V'_2	V'_3	V'_4	V'_5
109 ± 4	149 ± 4	48 ± 4	46 ± 4	19 ± 4	115 ± 4	150 ± 4	54 ± 4	58 ± 4	29 ± 4

Ce calcul est basé sur le principe énoncé dans l'article cité [79] qui considère que le déplacement chimique d'un carbone donné dépend uniquement de ses quatre premiers voisins et du type de liaison qu'il a engagé avec eux.

Nous avons constaté une assez grande imprécision sur valeurs des déplacements ainsi calculées. Toutefois le pic observé à 19,08 ppm ne peut s'expliquer que par l'existence d'unité 3,4 (et non 1,2). D'autre part, l'accord entre les valeurs calculées et observées pour quatre pics sur cinq plaide en faveur de la seule existence d'unités 3,4 dans les polyisoprènes synthétisés anioniquement.

Très récemment[80], on a étudié par R.M.N. ^{13}C, la structure de polyisoprène 3,4/cis-1,4. Le fort pourcentage d'unités 3,4 leur a permis l'attribution de la plupart des pics observés. Leurs résultats viennent corroborer les nôtres.

Ainsi, nous pouvons interpréter les dix-sept pics observés dans le spectre du polyisoprène anionique (ref. 00).

Contrairement aux données antérieures [30] les polyisoprènes préparés anioniquement à l'aide des dérivés organolithiens en solution dans les hydrocarbures se présentent comme des polymères ayant des pourcentages d'enchaînements trans-1,4 non négligeables à côté de ceux des

motifs cis-1,4. D'autre part, les enchaînements vinyliques, présents en beaucoup plus faibles proportions, résultent d'addition du monomère en 3,4.

TABLEAU 14

δ ppm/TMS observé par nous	δ ppm/TMS (80)	Attribution d'après 80
147,42	147,5	c v_2 c
111,74	111,0	v_1
48,20	47,9	c v_3 c
31,8	31,1 et 31,5	c_4 v ou c_1v
30,29	30 30,8	cv_4 v
29,81	31,1	v v_4 c
19,08	20	v_5

Dans la mesure où les temps de relaxation des carbones c_5, t_5 et v_5 sont inférieurs au temps de répétition lors de l'enregistrement du spectre (effet Overhauser peut être supposé identique pour ces trois types de carbone, d'autre part ce sont des CH_3 qui ont en général une grande mobilité et par conséquent un temps de relaxation petit), nous pouvons déterminer les proportions des divers enchaînements.

Nous obtenons ainsi (Polyisoprène réf.00).

TABLEAU 15

cis-1,4	(c_5) = 65 %
trans-1,4	(t_5) = 25 %
3-4	(v_5) = 10.%

6-2-2) POLYISOPRENE SYNTHETISE AVEC L'AMORCEUR BIFONCTIONNEL : LE DILITHIO-4,13 DIPHENYL-4,13 TETRAMETHYL-2,2,15,15 HEXADECANE

Le spectre relatif à ce polyisoprène (réf. 13) est donné sur la figure 13 (voir les caractéristiques physiques de ce polyisoprène dans les tableaux 8 et 9). Les déplacements chimiques sont consignés dans le tableau 16, ainsi que leur attribution.

TABLEAU 16

δ ppm/TMS observé	Attribution	δ ppm/TMS observé	Attribution
147,4	cv_2c	32,23	c_1
135,13	t_2 et c_2	31,3	$c\ v_4\ c$
125,03	c_3	29,90	$v\ v_4\ c$
124,21	t_3	26,40	c_4 et t_4
111,3	v_1	23,40	c_5
47,95	cv_3c	18,69	v_5
40,50	t_1	16	t_5
40,04	t_1c		
32,50			

Nous voyons donc que le polyisoprène (ref. 13), synthétisé à l'aide de l'amorceur bifonctionnel, comprend strictement les mêmes enchaînements que le polyisoprène (réf. 00), obtenu à partir de ter-BuLi/hexane.

Les résultats de l'intégration donnent sensiblement les mêmes valeurs.

TABLEAU 17

cis-1,4 (c_5)	= 70 %
trans-1,4 (t_5)	= 20 %
3,4 (v_5)	= 10 %

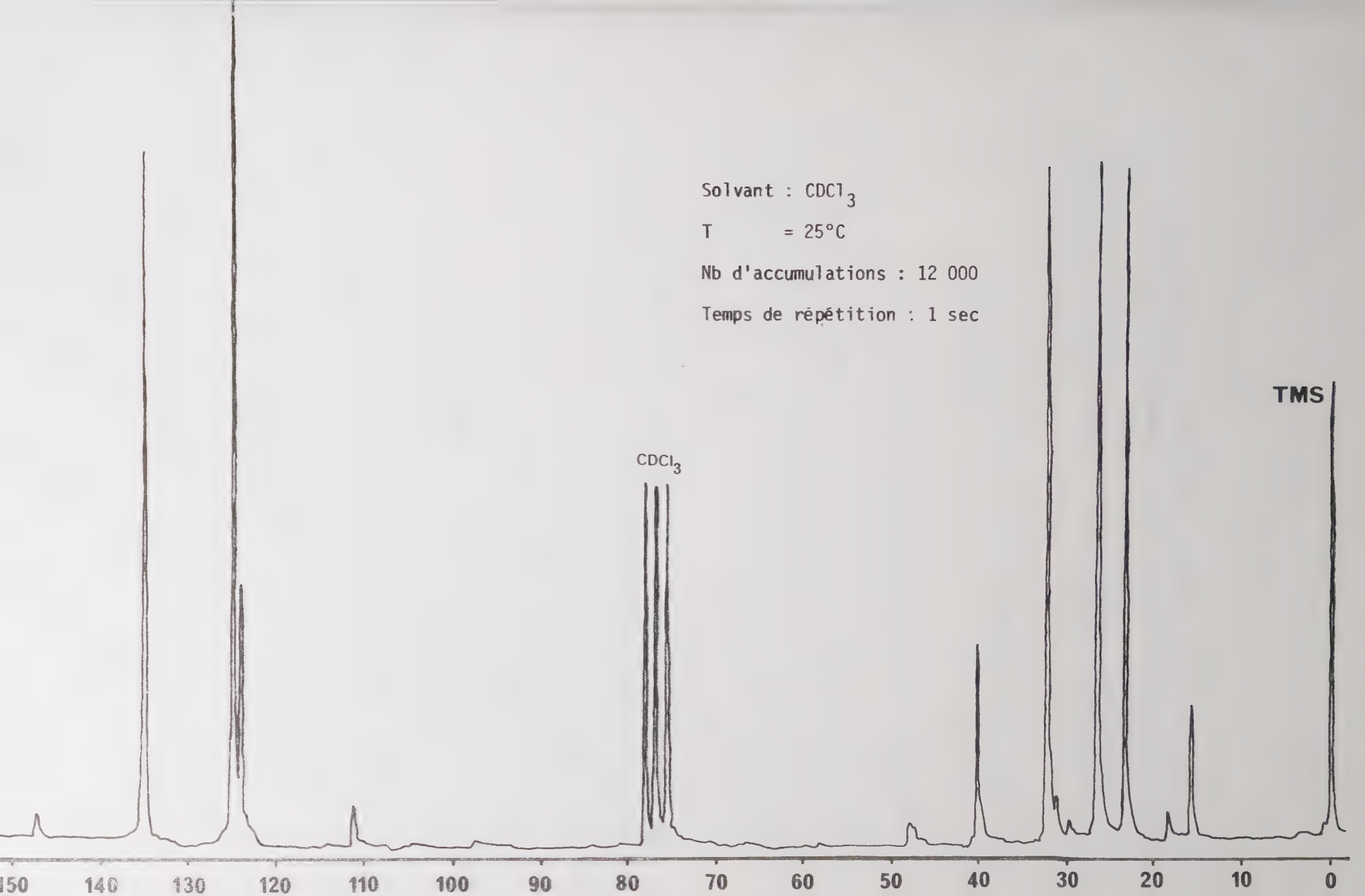


Fig. 13 : Spectre R.M.N. ^{13}C du polyisoprène réf 13

Par conséquent, la méthode de synthèse de ces nouveaux amorceurs organolithiens bifonctionnels n'influe pas sur la stéréorégularité des polyisoprènes. L'étude R.M.N. ^1H, seule véritablement valable pour la détermination des pourcentages respectifs des différents enchaînements, confirme d'ailleurs cette conclusion.

6-3) ETUDE RMN ^1H (100 MHz) DES POLYISOPRENES SYNTHETISES ANIONIQUEMENT

Très tôt [26], on a pensé utiliser la R.M.N. du proton pour déterminer la microstructure des polydiènes. Mais il a fallu attendre l'apparition des appareils utilisant de plus hautes fréquences (100 MHz au lieu de 60 MHz) pour atteindre une résolution suffisante (surtout pour les polymères de hautes masses moléculaires. Dans le cas des polybutadiènes, il faut utiliser ainsi la R.M.N. à 300 MHz pour résoudre les enchaînements cis et trans.

Nous nous sommes référés aux attributions faites par TANAKA et coll. [27] pour dépouiller nos spectres et procéder aux calculs.

TABLEAU 18

type de l'enchaînement	type de proton	δ ppm/TMS (C_6D_6 à 60°C)
1,4	= C<u>H</u> -	5,24
	C<u>H</u>$_2$	2,19(cis-1,4)
		2,14(trans-1,4
		1,74(cis-1,4)
	-C<u>H</u>$_3$	1,65(trans-1,4
3,4	= C<u>H</u>$_2$	4,81
	C<u>H</u>$_2$	1,50
	C<u>H</u> -	2,21
		1,69

Désignons, comme dans le paragraphe précédent, par c , t et v les pourcentages respectifs d'enchaînements cis-1,4, trans-1,4 et 3,4. Nous avons alors le système d'équations suivant, dont la résolution permet d'atteindre c, t et v .

$$c + t + v = 1$$

$$\frac{2v}{c + t} = \frac{A\ (4,81)^{*}}{A\ (5,24)}$$

$$\frac{c}{t + v} = \frac{A\ (1,74)}{A\ (1,65\ ;\ 1,69)}$$

* A (δ ppm) représente l'aire du pic situé à δ ppm.

Nous remarquons (tableau 18) que les déplacements chimiques des protons méthyliques des enchaînements-1,4 et 3,4 sont très voisins. La seule considération des spectres de résonance magnétique nucléaire du proton ne nous permet donc pas de dire si nous avons des motifs 3,4 et/ou 1,2, la résonance des protons vinyliques des unités 3,4 et 1,2 étant par ailleurs à la fréquence. C'est pourquoi, nous avons utilisé la R.M.N. ^{13}C qui nous a précisé que les motifs vinyliques sont seulement du type 3,4. Nous considérons que le pic observé à 1,64 /ppm (fig. 14) est dû à la superposition des signaux des protons méthyliques des unités trans-1,4 et 3,4, ce qui valide le système d'équations écrit précédemment.

6-3-1) LES MICROSTRUCTURES DES POLYISOPRENES

Le tableau 19 rassemble les résultats obtenus à l'aide de la méthode décrite ci-dessus.

TABLEAU 19

Polyisoprène	c (cis-1,4) %	t (trans-1,4) %	v (3,4) %
00	73	22	5
13	73	21	6
14	72	23	5
32	70	24	6

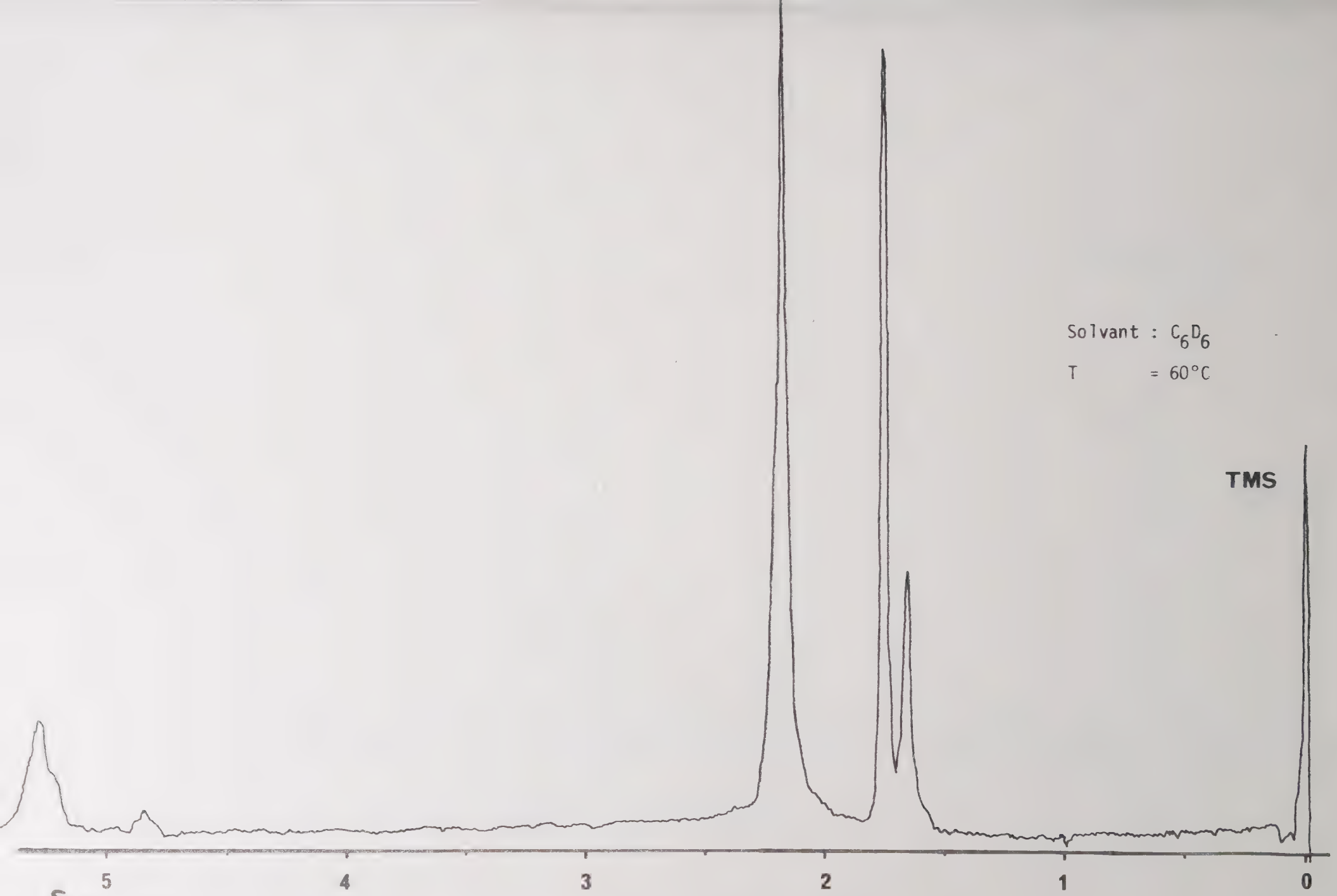


Fig. 14 : Spectre R.M.N. ^1H du polyisoprène réf 13

- l'incertitude absolue sur ces valeurs est de l'ordre de 1 à 2 unités.
- la microstructure des polyisoprènes synthétisés à partir du bi-|(diméthyl-2,2 lithio-4 pentyl)-4 phényl |-1,2 éthane est identique à celles consignées ci-dessus.

Il n'y a pas de différences appréciables de microstructure entre les polyisoprènes synthétisé avec le ter-BuLi (réf. 00) et ceux obtenus avec les nouveaux amorceurs (13,14,32). Ces valeurs sont analogues à celles citées dans le littérature et déterminées à l'aide d'une méthode identique.

TABLEAU 20

cis-1,4 (%)	trans-1,4(%)	3,4 (%)	Références
61-72	28-20	11-8	(35)
75	20	5	(33)

6-3-2) COMPARAISON AVEC LA METHODE INFRAROUGE

L'accord de nos résultats avec ceux de la littérature est bon lorsqu'on les obtient au moyen de la R.M.N. Il n'en est pas de même si nous nous référons aux valeurs déterminées par infrarouge[30]

Nous avons donc voulu rapidement comparer les pourcentages déterminés d'une part par RMN ^{1}H et d'autre part par infrarouge, sur le même échantillon (réf. 13), en suivant la méthode décrite par BINDER et RANSAW [25].

TABLEAU 21

cis-1,4 (%)	trans 1,4 %	3,4 %	Méthode utilisée
73	21	6	RMN ^{1}H
94	0	4	IR(réf. 16)

Ces résultats montrent clairement la différence apportée par la méthode infrarouge. TANAKA et coll. [27] ont expliqué ce phénomène en démontrant que la distribution des séquences de motifs cis-1,4 et trans -1,4 avait une influence sur l'intensité des bandes servant à déterminer les proportions de motifs cis et trans.

7 - *CONCLUSION*

Après les résultats de ces deux paragraphes (II-5 et II-6), nous pouvons dire que le composé 1 : le dilithio-4,13 diphényl-4,13 tétraméthyl-2,2, 15,15 hexadécane (et les autres membres de la famille) est un amorceur organolithien essentiellement bifonctionnel permettant, malgré son insolubilité dans les hydrocarbures, la synthèse de polymères dont les polymoléculairté sont satisfaisantes ($\overline{M_p}/\overline{M_n}$ = 1,25 à 1,40) pour des masses de 20.000 à 200.000. De plus, cet amorceur est stéréospécifique dans la polymérisation des diènes (isoprène), puisqu'il fournit des polyisoprènes dont le pourcentage d'enchaînements cis-1,4 est égal à celui obtenu lorsque l'amorçage est réalisé avec le butyllithium. Les valeurs sont mêmes légèrement supérieures à celles citées lors de l'utilisation des amorceurs bifonctionnels antérieurement préparés (cf § I-5). Il semble donc que l'amorceur sera particulièrement avantageux pour obtenir des copolymères triséquencés ABA ayant de bonnes propriétés mécaniques.

8 - *AUTRES AMORCEURS ORGANOLITHIENS MULTIFONCTIONNELS ET STEREOSPECIFIQUES*

8-1) UNE NOUVELLE FAMILLE D'AMORCEURS ORGANOLITHIENS BIFONCTIONNELS

A la lumière des résultats précédents, il nous a semblé intéressant de réexaminer le problème de la structure du précurseur |tel que le diphényl-2,11 dodécadiène 1-10 (A)|.

La chaîne méthylènique, qui avait été introduite dans le but d'augmenter éventuellement la solubilité de l'amorceur résultant, s'est révélée inefficace. Nous avons donc choisi de la supprimer et de ne conserver, dans la molécule précurseur, que le motif α-méthylstyrène. En effet, nous

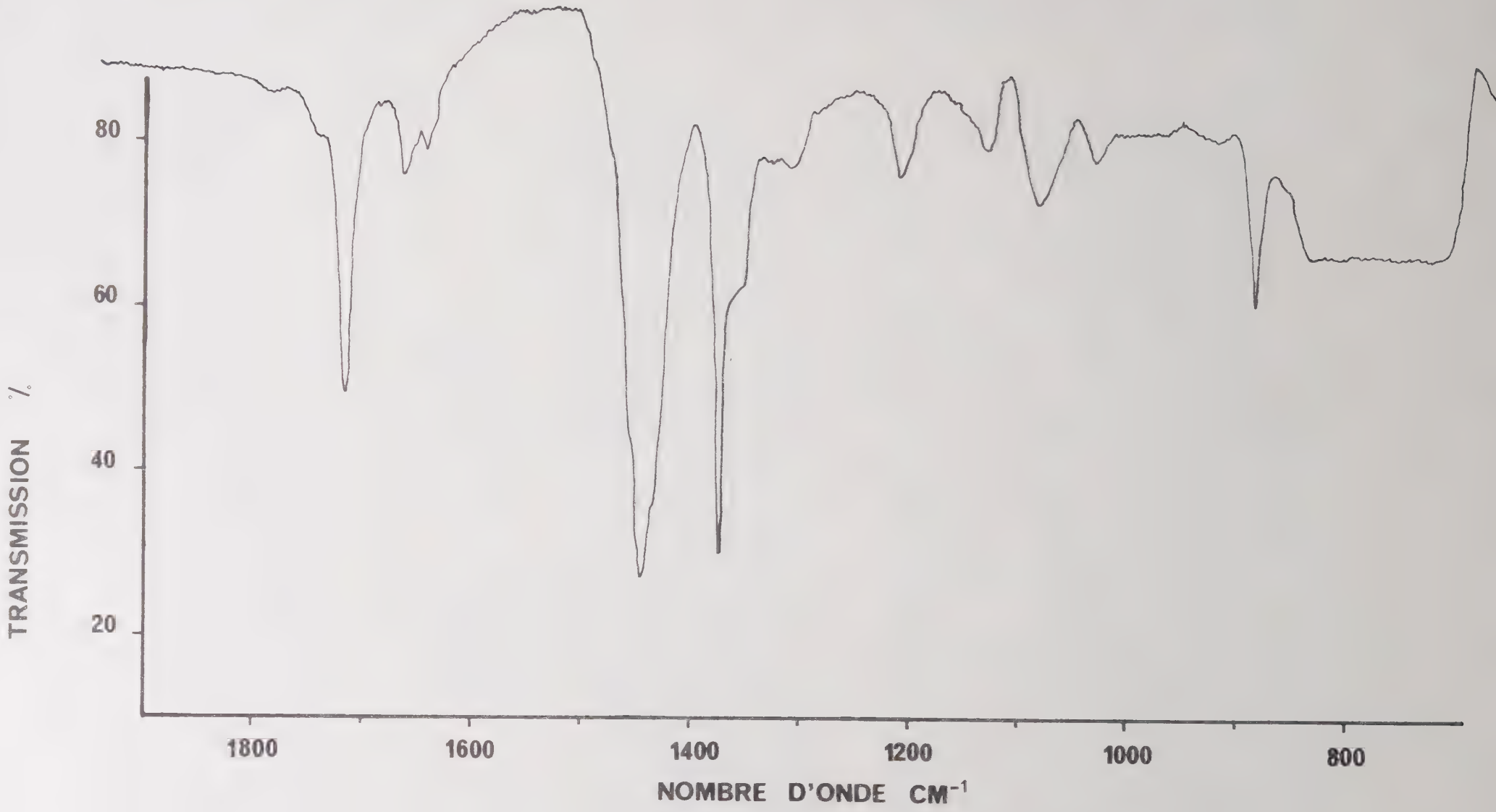
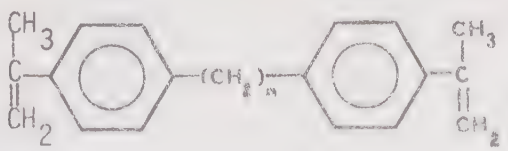


Fig. 16 : Spectre infrarouge du polyisoprène (réf 13) dans CS_2

savons maintenant qu'un carbanion de structure voisine de celui de l' α-méthylstyryllithium est suffisamment réactif (même en milieu hétérogène) pour produire des polyisoprènes d'indice de polymolécularité peu élevé: Toutefois, la suppression d'une longue chaîne aliphatique, substituant de la double-liaison, pourrait ne plus empêcher l'homopolymérisation du composé (A). Les résultats expérimentaux montrèrent qu'il n'en était rien, comme nous pouvions toutefois le prévoir après un examen attentif de la littérature [70]. L' α-méthylstyrène, premier membre de la famille des α-n-alkylstyrènes et où le substituant à un emcombrement minimum, ne donne que le produit d'addition 1:1 avec le ter-BuLi dans le benzène (concentration 0,5 M ; θ = 25°C).

Ainsi, la complication introduite par la chaîne méthylenique dans la synthèse des précédents composés précurseurs peut être supprimée (utilisation de la réaction de Wittig d'une mise en oeuvre délicate et donc d'un rendement inférieur à la synthèse magnésienne suivie de la déshydratation du carbinol). Et, pour obtenir ainsi la nouvelle famille de composés, nous relierons deux unités α-méthylstyrène par l'intermédiaire des noyaux benzéniques. La formule générique s'écrit alors



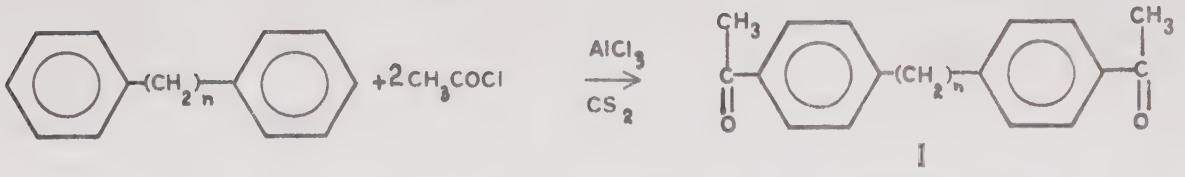
$n \geqslant 2$

8-1-2) SCHEMA DE LA SYNTHESE DES MOLECULES "PRECURSEUR"

Nous avons réalisé la synthèse du bis-(isopropényl -4 phényl)-1,2 éthane (cf § III 13-6), c'est-à-dire le deuxième membre de la famille citée ci-dessus. Le bis-(isoprényl-4 phényl)-1,1 méthane est inutilisable en raison de ses deux hydrogènes benzyliques trop acides qui conduiraient à des réactions de transfert, soit lors de l'addition de ter-Buli,

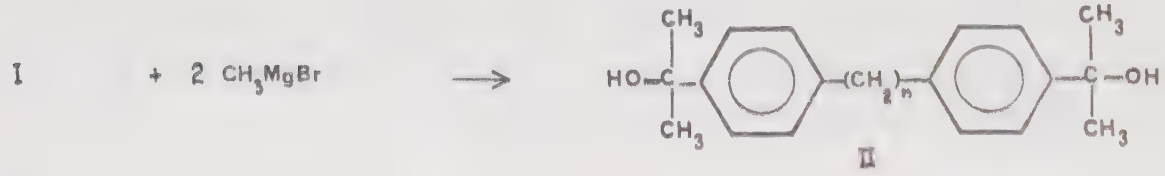
soit au cours de la polymérisation.

Ici encore, nous sommes partis d'un composé disponible commercialement, le diphényl-1,2 éthane. Nous avons ensuite réalisé une diacylation, réaction de la dicétone avec le bromure de méthylmagnésium qui fournit le dicarburol. Enfin, une déshydratation catalytique ou non [81] permet d'atteindre le produit recherché : le bis-(isopropényl-4 phényl) -1,2 éthane. En résumé, nous avons la suite de réactions (pour le détail III 11-6) et les caractéristiques physiques des divers produits, voir III 11-4 à 11-6).



I

Rdt ≃ 65 %



II

Rdt ≃ 55 %

Rdt ≃ 83 %

La structure du bis-(isoprényl-4 phényl)-1,2 éthane a été confirmée par RMN ^{1}H, outre une intégration correcte la région des protons benzèniques (Fig. 17) montre un couplage simplifié AA'BB', caractéristique des noyaux benzèniques non-symétriquement substitués en para.

Le rendement global s'est accru d'une façon sensible (∿ 30 %) par

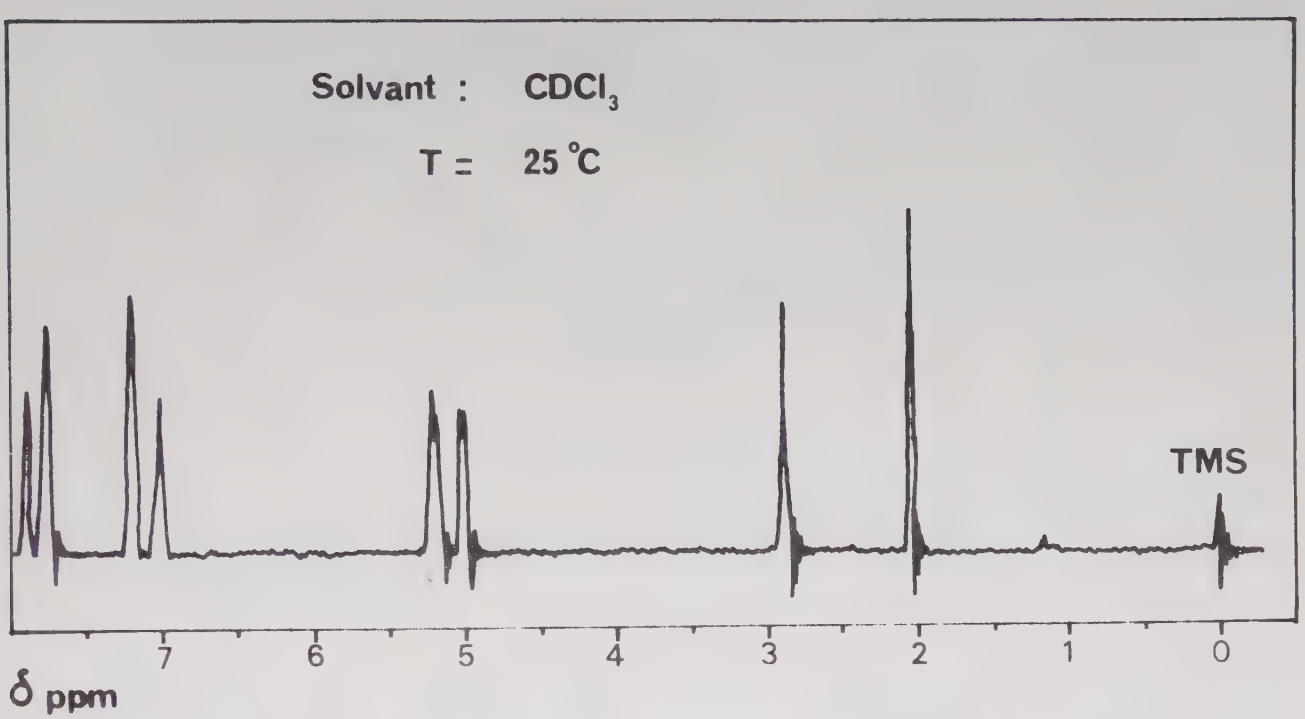


Fig. 17 : Spectre R.M.N. ^{1}H du bis-(isopropènyl-4 phényl)-1,2 éthane

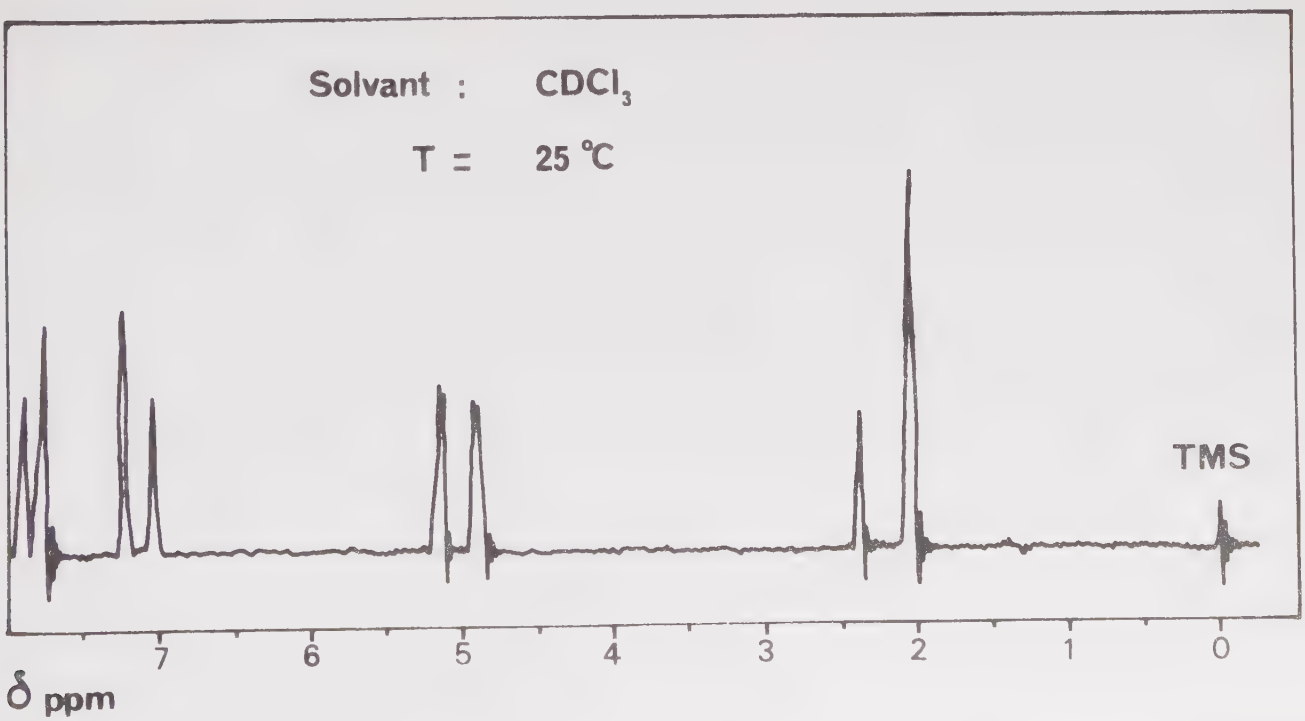


Fig. 18 : Spectre R.M.N. ^{1}H du tris-(isopropènyl-4 phényl)-1,1,1 éthane

mérisation montre qu'il s'agit du bis-|(diméthyl-2,2 lithio-4 pentyl)-4 phényl|-1,2 éthane quasiment pur. Toutefois la couleur du filtrat est plus intense. La densité optique à 335 nm est légèrement supérieure à celle relevée dans le cas de l'amorceur 1 , toutes choses sensiblement égale par ailleurs.

8-1-3-2) Fonctionnalité de l'amorceur 2

La bifonctionnalité de ce nouvel amorceur a été vérifiée selon un procédé analogue à celui de 1 . Nous avons synthétisé trois polyisoprènes de masses variables et nous avons comparé les masses moyennes en nombre théoriques et expérimentales.

TABLEAU 22

Réf.	$\overline{M_n}$ (théorique)	$\overline{M_n}$ (osmo)	$\overline{M_n}$ (CPG)	$\overline{M_p}/\overline{M_n}$ (CPG)
20	27.000	29.000	28.000	1,32
21	52.000	54.000	51.000	1,27
22	110.000	105.000	108.000	1,29

Nous voyons que l'accord entre les masses moyennes en nombre théoriques (calculées à partir de $\overline{M_n} = \frac{2\ m}{c}$) et les masses déterminées expérimentalement est satisfaisant (fig. 19). Les espèces organométalliques mises en jeu sont, par conséquent, essentiellement bifonctionnelles. D'autre part, la nucléophilité des centres actifs de cet amorceur 2 est suffisante pour produire des polyisoprènes de polymolécularité modérée, comme dans le cas des amorceurs 1 .

Ce dernier résultat confirme notre conclusion précédente, à savoir que le structure α-méthylstyryllithium, tant du point de vue électronique que stérique, est susceptible de fournir des amorceurs qui conduisent à des polyisoprènes (ou polydiènes) dont les masses moléculaires sont relativement peu dispersées.

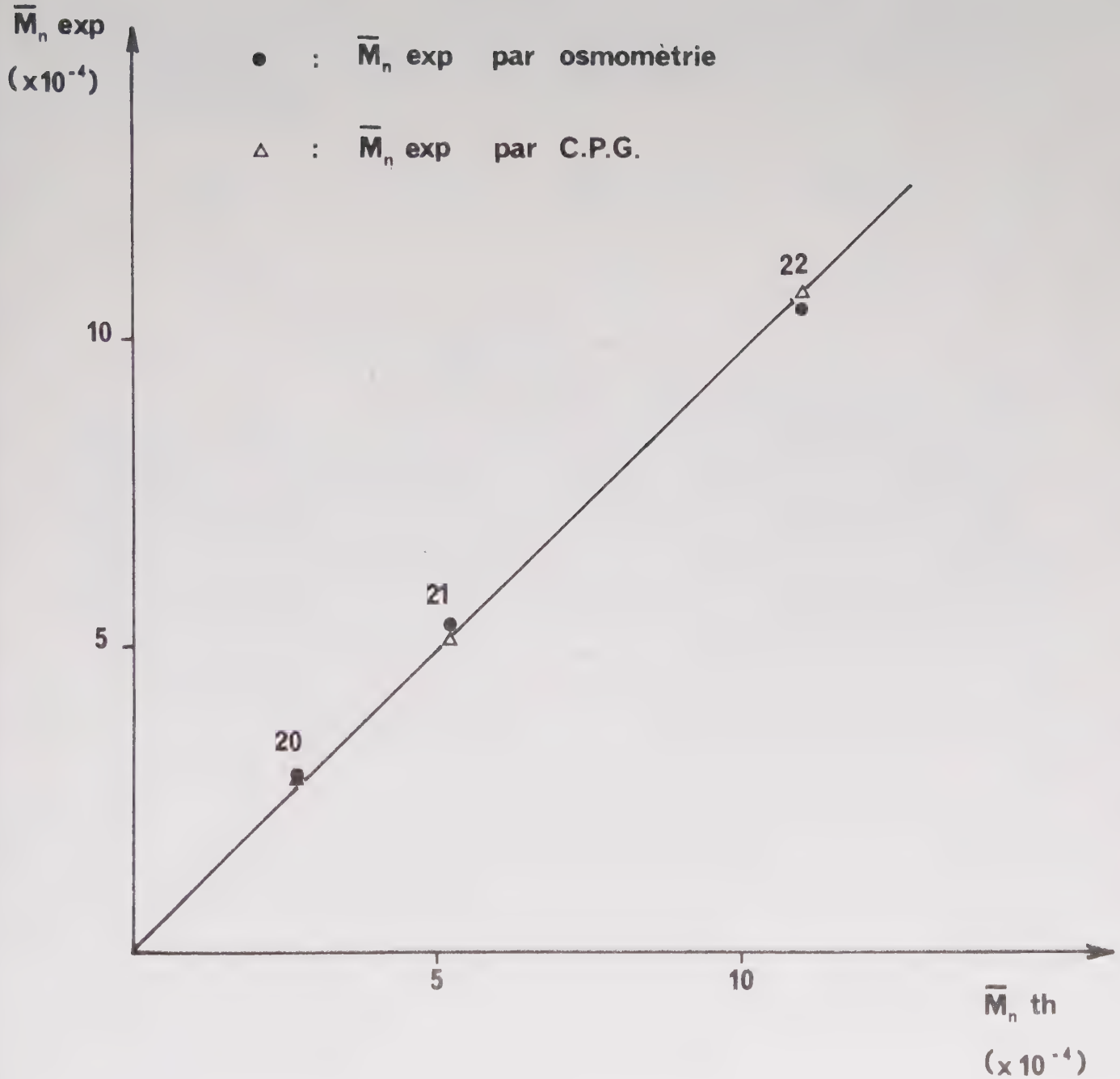


Fig. 19 : Fonctionnalité de l'amorceur 2 : le bis-((diméthyl-2,2 lithio-4 pentyl)-4 phényl)-1,2 éthane

8-1-3-3) Stéréospécificité

Nous n'avons réalisé que le spectre RMN ^{1}H de l'échantillon (réf. 20). La similitude du spectre avec ceux obtenus à partir des échantillons 13 et 14, nous a amené à conclure que la microstructure est semblable.

Réf.	cis-1,4 (%)	trans-1,4 (%)	3,4 (%)
20	70	23	7

8-1-4) CONCLUSION

Nous avons avec le bis-|(lithio-2 méthyl-4 hexyl)-4 phényl|-1,2 éthane, un nouvel amorceur organolithien bifonctionnel aux performances tout à fait comparables à celles de l'amorceur 1 . Toutefois, l'augmentation sensible du rendement global (de 12-22 % à 30 %) des réactions conduisant à son précurseur : le bis-(isopropényl-4 phényl)-1,2 éthane, permet un accès plus rentable aux amorceurs organolithiens bifonctionnels et stéréospécifiques dans la polymérisation des diènes.

8-2) AMORCEUR OGANOLITHIEN TRIFONCTIONNEL

8-2-1) INTRODUCTION

Certains auteurs, comme FETTERS [82], ont montré leur intérêt pour les copolymères séquencés en étoile. C'est-à-dire des polymères dans lesquels de deux à quatre copolymères biséquencés AB poly(styrène b-diène) sont rattachés par leur extrêmité B à un seul atome (Si en général) ou groupement central (noyau benzénique). Ces nouveaux composés en étoile auraient l'avantage d'une plus faible rémanence à l'allongement que leurs homologues élastomères thermoplastiques triséquencés linéaires. De même, l'utilisation de polydiènes téléchéliques de fonctionnalité supérieure à 2 pourrait amener quelques améliorations dans les propriétés des polyuréthannes.

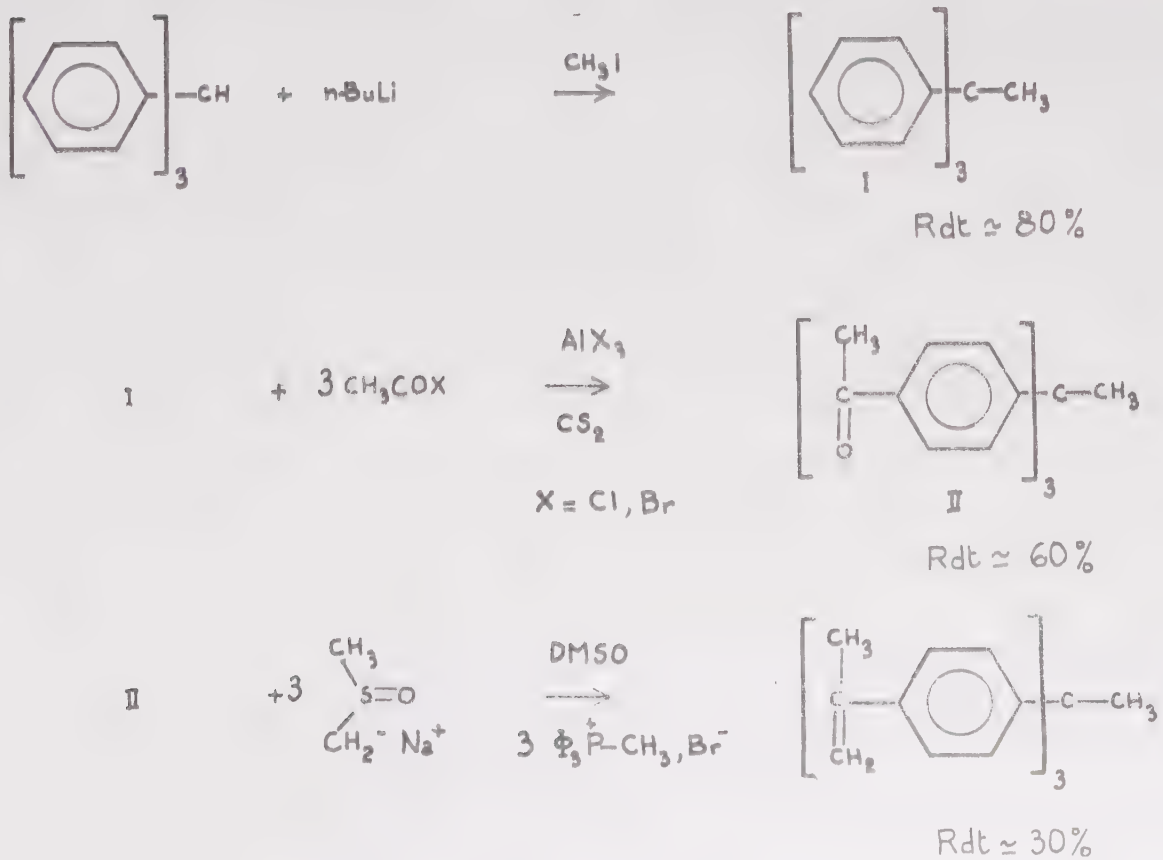
Nous nous sommes donc acheminés vers la réalisation d'un amorceur trifonctionnel suivant les principes qui ont présidé à l'élaboration des

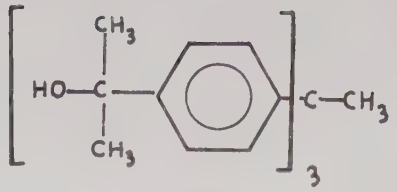
amorceurs 1 et 2 . Nous synthétiserons tout d'abord, une molécule "précurseur" contenant trois motifs α-méthylstyrène, puis nous la ferons réagir avec un des isomères du butyllithium en solution dans l'hexane pour obtenir l'amorceur correspondant.

8-2-2) SCHEMA DE LA SYNTHESE DE LA MOLECULE "PRECURSEUR"

Nous sommes partis de la molécule, la plus accessible commercialement, qui possède trois noyaux benzéniques non-conjugués à savoir : le triphénylméthane. Toutefois, il est nécessaire de remplacer l'hydrogène acide du triphénylméthane par un groupement alkyle afin d'éviter toute réaction de transfert lors de réactions ultérieures.

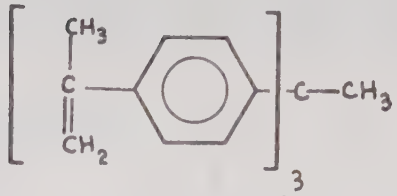
Nous avons alors la suite de réactions qui aboutit au tris-(isopropényl-4 phényl)-1,1,1 éthane (détails expérimentaux § III, 11-7 à 11-9)



II + 3 CH_3MgBr ⟶ 

III

Rdt ≃ 60 %

III ⟶ 

Rdt ≃ 75 %

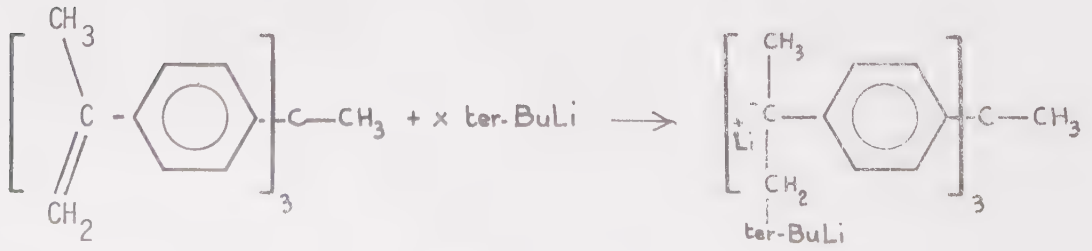
Nous voyons que le rendement global est amélioré, si nous utilisons le passage par la synthèse magnésienne qui conduit à un rendement global de 22 % au lieu de 14 % avec la réaction de Wittig.

Les structures des produits ont été contrôlées par RMN ^1H. En particulier, nous avons vérifiéque les substitutions se produisaient bien en para au moyen du couplage AA'BB' (Fig. 18) au niveau des protons benzèniques.L'encombrement des positions ortho laisse prévoir ce résultat. L'intégration est compatible avec une trisubstitution et le doublet non-résolu à 4,93 et 5,25 δ ppm/TMS atteste l'existence d'une double-liaison de type α-méthylstyrène.

8-2-3) AMORCEUR ORGANOLITHIEN TRIFONCTIONNEL : LE TRIS-[DIMETHYL-2,2 LITHIO-4 PENTYL)-4 PHENYL]-1,1,1 ETHANE (AMORCEUR 3).

8-2-3-1) Préparation

Nous faisons réagir le ter-(BuLi) (l'isomère secondaire donne les même résultats) avec le composé précurseur (le tris-(iso-propényl-4 phényl)-1,1,1 éthane) dans des conditions opératoires semblables à celles mises au point pour les amorceurs bifonctionnels (cf III-9).



x ⩾ 3

Toutefois, cette réaction présente des différences sensibles par rapport aux réactions de synthèse des amorceurs précédents 1 et 2 .

Dès l'addition du ter-BuLi dans la solution du précurseur, une coloration orange apparaît, traduisant qualitativement une plus grande réactivité des double-liaisons dans cette molécule (vis-à-vis du ter-BuLi).

Après avoir séparé le filtrat et lavé le précipité, nous constatons d'une part que le précipité est moins abondant, d'autre part que la densité optique du filtrat à 340 nm (caractéristique de motif α-méthylstyryllithium) est plus importante.

Nous pouvons calculer les concentrations des espèces organométalliques dans les solutions saturées dans l'un et l'autre cas en supposant que le coefficient d'extinction molaire est égal à 10.000 $mole^{-1}.l.cm^{-1}$ pour les amorceurs 1 et 3 (pour une unité α-méthylstyryllithium).

$C_{Li} = 0{,}5.10^{-3}$ mole,l^{-1} pour l'amorceur 1

$C_{Li} = 2.10^{-3}$ mole.l^{-1} pour l'amorceur 3 $\qquad T = 25°C$

Ces résultats nous amènent à penser qu'il y a une plus grande solubilité des espèces organométalliques dans l'hexane, qu'elles soient mono, bi ou trifonctionnelles, dans le cas d'une structure telle que celle de l'amorceur 3 que dans le cas de l'amorceur 1 .

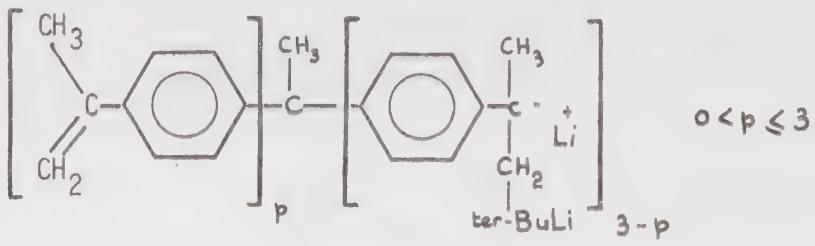
L'addition est réalisée un présence d'une excès de ter-BuLi et le spectre U.V. pour des longueurs d'onde inférieures à 280 nm est masqué par l'absorption due au ter BuLi. Toutefois, si nous comparons cette région spectrale avec celle obtenue avec une solution de ter-BuLi seul, nous remarquons que le rapport des densités optiques, mesurées à une longueur d'onde sur chacun des spectres, est constant et ceci quelle que soit cette longueur d'onde. C'est-à-dire que nous pouvons obtenir cette partie de spectre par homothétie à partir d'un spectre d'une solution de ter-BuLi

Il s'en suit que l'absorption, pour $\lambda < 280$ nm, n'est due qu'à un seul composé, le ter-BuLi, et qu'ainsi nous pouvons dire que toutes les double-liaisons du précurseur ont réagi (aux erreurs de mesure près). La réaction semble donc quantitative vis-à-vis du triène quand nous opérons en excès de ter-BuLi.

Ces quelques remarques expérimentales nous ont amené à considérer que l'amorceur trifonctionnel 3 possède une solubilité non-négligeable dans les hydrocarbures (2.10^{-3} mole.l^{-1}). Cependant, il nous a paru intéressant de réaliser d'autres expériences qui pourraient venir étayer ce fait.

8-2-3-I-1) Dissolution du précipité

Nous avons tenté de redissoudre le précipité, une fois isolé et lavé, dans de l'hexane. Nous avons pu effectivement obtenir une solution dont la concentration en espèces organométalliques (du type α-méthylstyryllithium) était voisine de 5.10^{-4} mole. l^{-1}. D'autre part, le spectre de cette solution ne présente par d'absorption importante au voisinage de 252 nm. Ce dernier point suggère donc qu'il n'y a pas dans le précipité de composés du type :

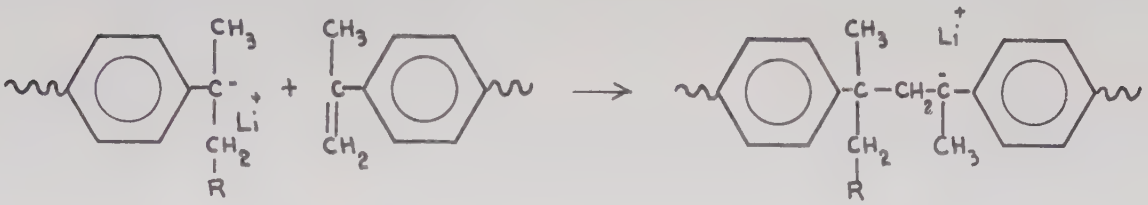


Il se conforme bien que l'amorceur 3 possède une certaine solubilité dans l'hexane, mais que la valeur de la concentration est faible et dépend, semble-t-il, des conditions opératoires (excès ou non de ter-BuLi).

8-2-3-I-2) Réaction du ter-BuLi, en défaut, sur le tris-(isopropènyl-4 phényl) -1,1,1 éthane

On aurait aussi pu penser que la conversion quantitative du triène, aboutissant à l'amorceur 3 , est due

également à l'attaque d'un carbanion déjà formé sur une double-liaison n'ayant pas encore réagi. C'est-à-dire que nous sommes conduits à vérifier l'existence ou non de la réaction suivante :



I II III

En effet, l'absorption dans l'U.V. du composé III ne doit pas se distinguer de celle du composé I. D'autre part, cette réaction nepeut être qu'intermoléculaire, puisque nous avons vérifié à l'aide de modèles moléculaires, que la réaction intramoléculaire est impossible pour des raisons stériques.

Nous avons donc réalisé une expérience dans laquelle nous avons ajouté 0,9 équivalent (par rapport aux double-liaisons) de ter-BuLi à une solution de précurseur.-Nous avons alors constaté, après trois jours de réaction à 25°C, qu'il restait toujours des double-liaisons (fig. 20). Leur concentration indiquait que le rendement de la réaction était voisin de 80 %. Nous avons suivi le spectre de cette solution pendant plusieurs semaines et nous n'avons pas constaté de diminution de la concentration en double-liaisons.

Il apparaît donc que la réaction écrite ci-dessus ne se produit pas, ce qui a deux conséquences.

- le ter-BuLi réagit presque complètement sur les double-liaisons du tris-(isopropenyl-4 phényl)-1,1,1 éthane.

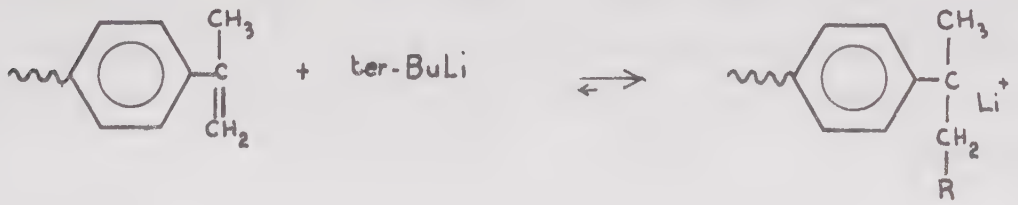
- le composé, dénommé amorceur 3 , répond bien à la structure annoncée : tris-|(diméthyl-2,2 lithio-4 pentyl)-4 phényl|-1,1,1 éthane.

Ce dernier point vient nous confirmer que la structure α-méthylstyrène permet de s'arrêter à l'addition d'une molécule de ter-BuLi sur une double-liaison et qu'il n'y a pas homopolymérisation du précurseur.

8-2-3-I-3) *Réaction avec le ter-BuLi en quantité stoechiométrique*

Devant les résultats précédent, nous avons également réalisé la réaction avec des quantités stoechiométriques. Il y a apparition du précipité et le spectre UV du filtrat indique une légère absorption résiduelle vers 250 nm, même après deux semaines à 25°C.

Il semble donc que nous puissions envisager un équilibre, très déplacé vers la droite



L'existence d'un tel équilibre, déjà envisagé dans les autres cas est à rapprocher du comportement tout-à-fait particulier de l' α-méthylstyrène dans les réactions de polymérisation. On constate l'existence d'une température plafond assez basse (60°C en masse ; 20-25°C en solution diluée lors de la polymérisation anionique de ce composé vinylidénique. Un phénomène analogue pourrait fournir une explication thermodynamique au fait que les centres actifs de type α-méthylstyryllithium n'attaquent pas les doubles-liaisons du précurseur.

A partir de cette suspension, nous avons pu amorcer la polymérisation de l'isoprène. La comparaison de la masse moyenne en nombre théorique avec la masse déterminée expérimentalement (Réf. 34) est en faveur d'un système d'amorçage essentiellement trifonctionnel. Il est à remarquer que la polymolécularité de cet échantillon est faible $\overline{M}_p/\overline{M}_n = 1{,}23$, comparé aux autres indices obtenus avec les autres amorceurs insolubles.

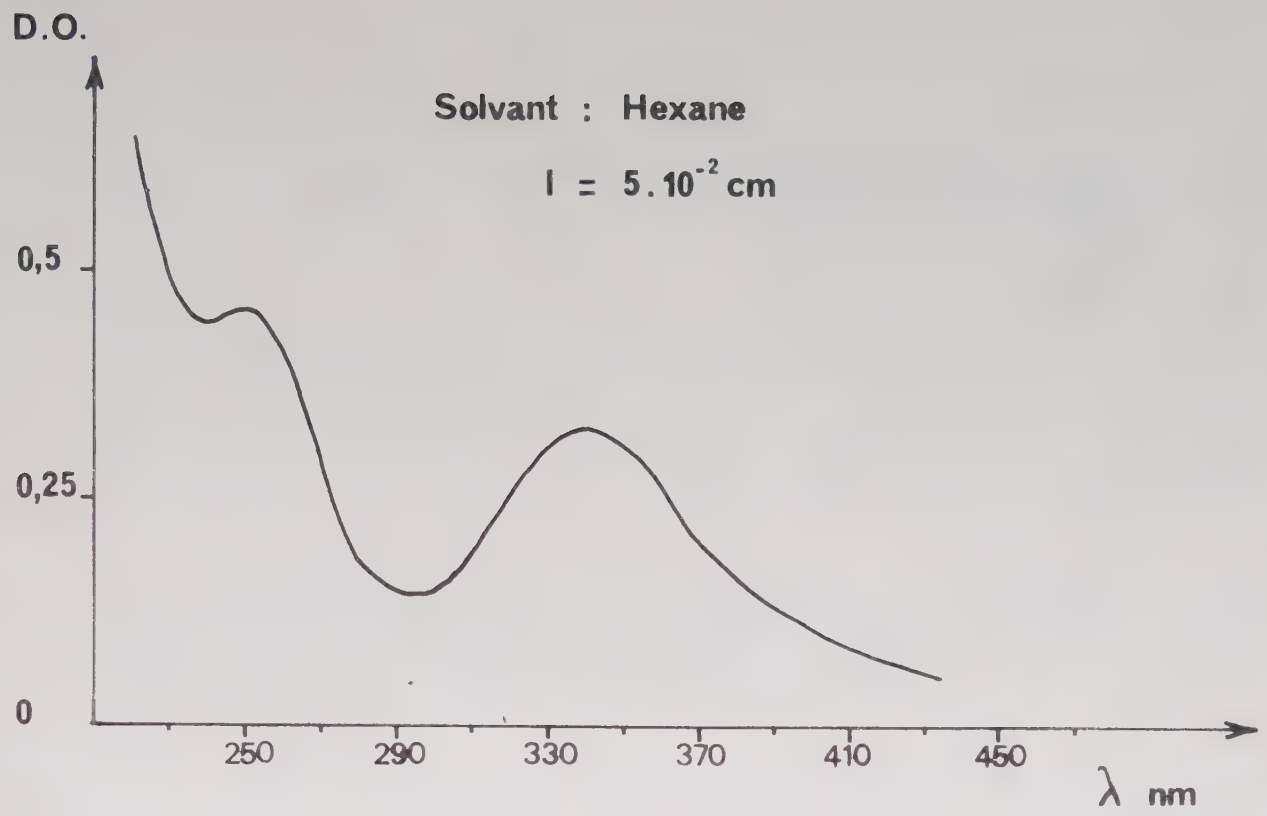


Fig. 20 : Spectre U.V. de la solution de tris-(isopropènyl-4 phényl)-1,1,1 éthane

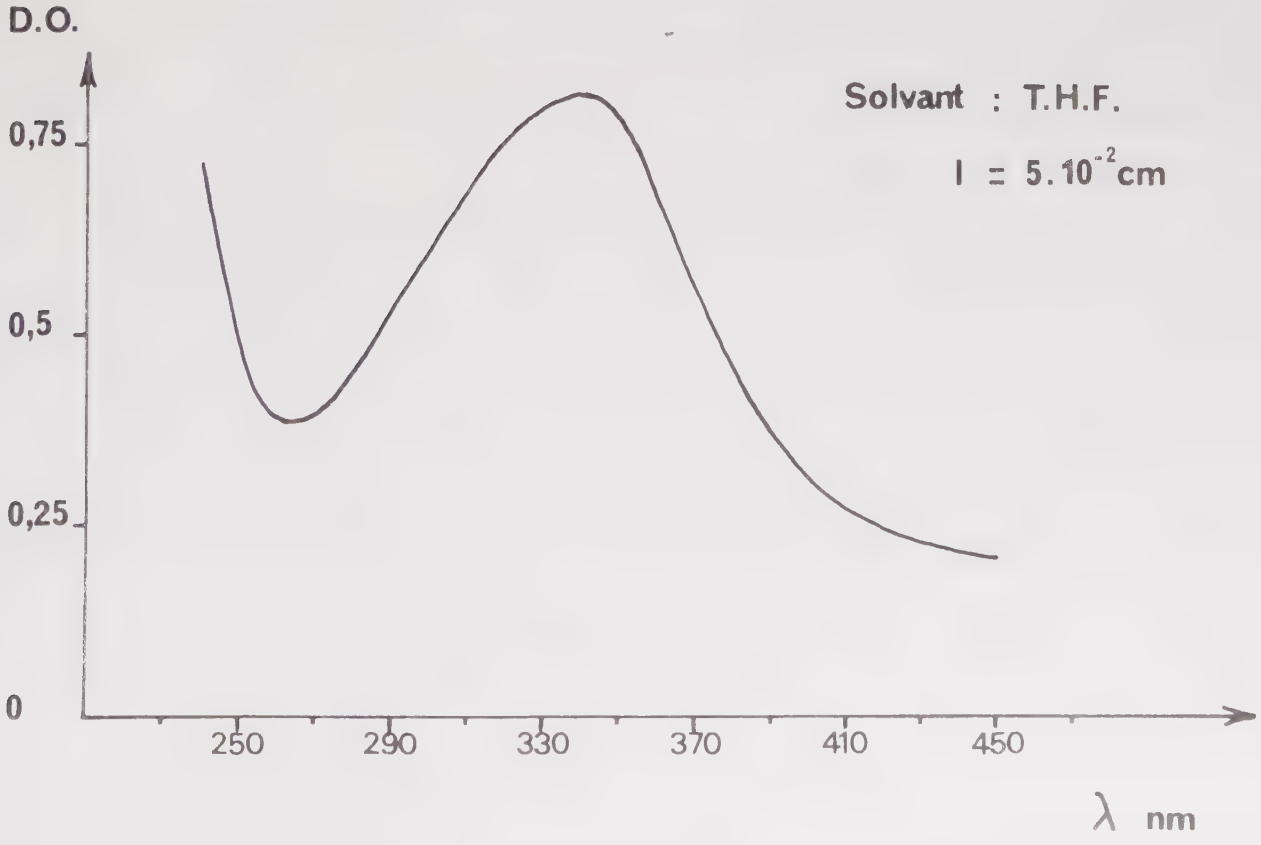


Fig. 21 : Spectre U.V. dans le T.H.F. du tris-((diméthyl-2,2 lithio-4 pentyl)-4 phényl)-1,1,1 éthane

8-2-3-I-4) *Spectre UV de l'amorceur 3 dans le THF (Fig. 2I)*

Une fois le précipité séparé et soigneusement lavé avec de l'hexane, nous pouvons le redissoudre dans le T.H.F. Le spectre de cette solution présente un maximum d'absorption vers 340 nm. La "trainée" vers les plus grandes longueurs d'onde a été aussi signalée pour les oligomères de l' α-méthylstyryllithium dans le THF (83).

En ajoutant du styrène à cette solution de l'amorceur 3 , nous pouvons déterminer le coefficient d'extinction molaire de 3 en prenant 10.000 $mole^{-1}.1.cm^{-1}$ pour le polystyryllithium (84).

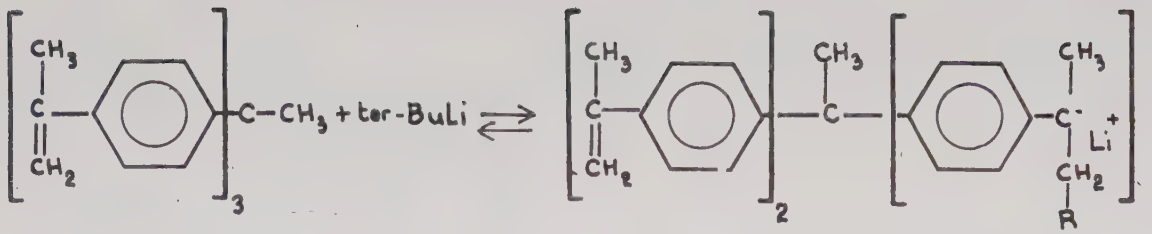
ε_{340}^{3} = 36.000 $mole^{-1}.1.cm^{-1}$ (pour la molécule, c'est-à-dire que ε = 12.000 pour chaque extrêmité active).

8-2-3-I-5) *Cinétique d'addition du ter-BuLi sur le tris-(isopropényl-4 phényl) -I,I,I éthane dans l'hexane à I0°C*

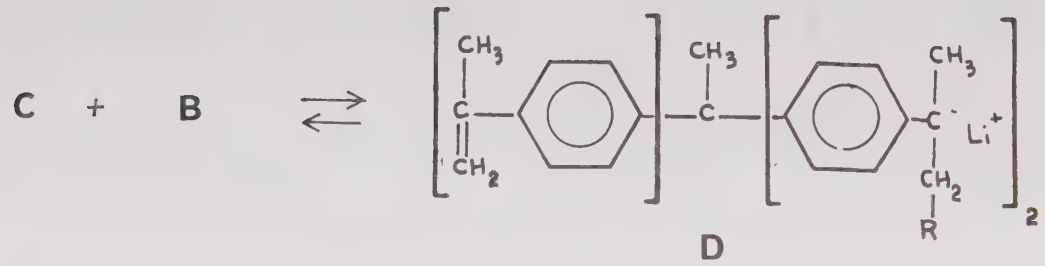
Nous avons voulu essayer de quantifier de façon simple la réactivité du ter-BuLi vis-à-vis de notre précurseur trifonctionnel. En particulier, il nous a semblé intéressant de comparer la valeur ainsi obtenue à celle déjà déterminée dans le cas de l'addition du ter-BuLi sur le diphényl-2,II dodécadiène-1,II (cf § II 4-3). Toutefois, compte-tenu de la plus grande réactivité du tris-(isopropényl-4 phényl)-1,1,1 éthane, nous nous sommes vus contraints de descendre la température à 10°C, afin d'effectuer certaines opérations pratiques (scellement..) dans les tous premiers instants de la réaction (cf § III-9-2).

Pour la mise en équation du système, nous utiliserons les mêmes hypothèses que pour le cas du bifonctionnel (cf § II 4-3).

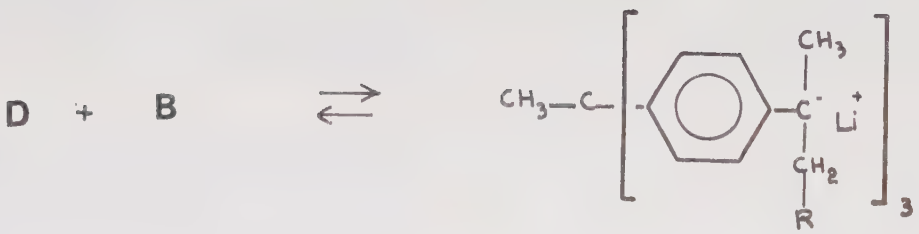
Les réactions peuvent s'écrire de la façon suivante :



A B C



D



En résumé :

$$A + B \underset{k_-}{\overset{k}{\rightleftharpoons}} C + B \underset{k_-}{\overset{k}{\rightleftharpoons}} D + B \underset{k_-}{\overset{k}{\rightleftharpoons}} E$$

Nous suivons, par spectrophotométrie UV, l'apparition des espèces C, D et E . La concentration de l'espèce A ne peut pas être suivie comme dans le précédent.

Nous aboutissons donc au système d'équations différentielles suivant :

$$\frac{d\,C}{dt} = k\,A\,B^{\alpha} - k_{-}\,C + (k_{-}\,D - k\,CB^{\alpha})$$

$$\frac{d\,D}{dt} = k\,C\,B^{\alpha} - k_{-}D - k\,DB^{\alpha} + k_{-}\,E$$

$$\frac{d\,E}{dt} = k\,D\,B^{\alpha} - k_{-}\,E$$

$$\frac{d\,A}{dt} = - k\,AB^{\alpha} + k_{-}\,C$$

où $\alpha = 1/4$ et les lettres désignent les concentrations des unités de type α-méthylstyryllithium dans les divers composés.

En se plaçant dans les premiers instants de la réaction, nous pouvons négliger k_{-} .

$$\frac{d\,C}{dt} = k\,AB^{\alpha} - k\,CB^{\alpha}$$

$$\frac{d\,D}{dt} = k\,CB^{\alpha} - k\,DB^{\alpha}$$

$$\frac{d\,E}{dt} = k\,DB^{\alpha}$$

$$\frac{d\,A}{dt} = - k\,AB^{\alpha}$$

Appelons $u = C + D + E$. Nous remarquons que u est la grandeur mesurée par spectrophotométrie U.V. ($u = D_{340}/\varepsilon_{340\ l}$).

Il vient alors :

$$\frac{d\,(C + D + E)}{dt} = k\,AB^{\alpha}$$

si $A + C + D + E = A_o$

$A = A_o - u$

$$\frac{d\,u}{dt} = k\,B^{\alpha}\,(A_o - u)$$

$$\frac{d\,u}{dt} + k\,B^{\alpha}\,u = k\,A_o\,B^{\alpha}$$

$$u = A_o\,(1 - \exp^{-k\,B^{\alpha}\,t})$$

$$\text{Ln}\,(A_o - u) = \text{Log}\,A_o - k\,B^{\alpha}\,t$$ (voir aussi la remarque à la fin du paragraphe).

Par conséquent, la linéarité de la courbe expérimentale $\text{Ln}\,(A_o - u) = f(t)$ validra le mécanisme proposé pour les premiers instants de la réaction. La pente de cette droite, connaissant B^{α} par ailleurs, permet d'évaluer la constante k .

La courbe $\text{Ln}\,(A_o - u) = f(t)$ est représenté sur la Fig. 22. La régression linéaire permet de calculer k (le coefficient de corrélation linéaire $\rho = 0{,}989$: deux autres expériences ont donné sensiblement les mêmes résultats).

$k = 7{,}6.10^{-5}$ mole$^{+1/4}$.l$^{-1/4}$.sec^{-1} à 10°C

$k = 4{,}3.10^{-5}$ mole$^{+1/4}$.l$^{-1/4}$.sec^{-1} à 10°C ($\rho = 0{,}950$)

$k = 8{,}2.10^{-5}$ mole$^{+1/4}$.l$^{-1/4}$.sec^{-1} à 10°C ($\rho = 0{,}978$)

Compte-tenu de la valeur de ce coefficient, nous pouvons affirmer que dans les premiers instants de la réaction, le schéma réactionnel proposé est valable. Toutefois, comme nous l'avons déjà dit, il ne faut pas extrapoler puisque la réaction de précipitation des composés D et E vient perturber, sans aucun doute, la réaction.

Si nous considérons la valeur de la constante k, obtenue pour l'addition du ter-BuLi sur le diphényl-2,11 dodécadiène-1,11, nous voyons qu'elle est beaucoup plus faible ($k = 2{,}6.10^{-5}$ mole$^{+1/4}$.l$^{-1/4}$.sec^{-1}) même à 33°C. En supposant que la constante de vitesse est divisée par deux pour un abaissement de température de 10°C ($E \simeq 10$ kcal/mole), nous avons une valeur toujours vingt fois plus faible dans le cas de l'amorceur bifonctionnel. Cette différence sen-

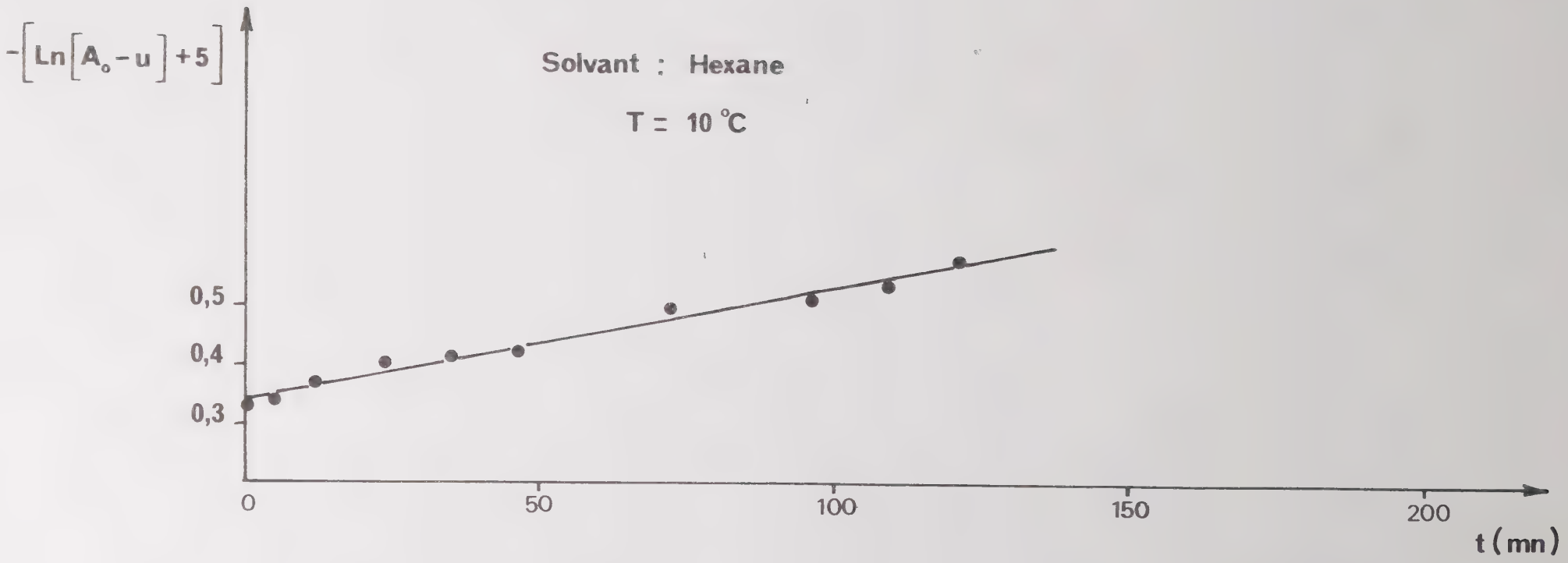


Fig. 22 : $\text{Ln}(A_o - u) = f(t)$ pour l'addition du ter-BuLi sur le tris-(isopropènyl-4 phényl)-1,1,1 éthane

sible de réactivité, pour deux types de double-liaisons de structure électronique somme toute voisine, peut être attribuée dans une large mesure à un encombrement stérique très différent.

Dans le cas du diphényl-2,11 dodécadiène-1,11, une longue chaîne méthylénique est située au voisinage de la double-liaison, gênant l'approche du réactif nucléophile. Dans le cas du précurseur trifonctionnel, seul un groupement méthyle est présent. Pour illustrer ceci, nous rappelerons que l'amorçage de la polymérisation anionique de l'α - méthylstyrène dans le THF est instantané, celui des α-heptyl et α-nonylstyrène est très lent. Il en est de même pour les vitesses de propagation (très faible rendement à -75°C). Sans toutefois vouloir négliger les effets électroniques (λ = 252 nm pour le précurseur trifonctionnel au lieu de 237 nm), il semble que l'augmentation de la vitesse d'addition du ter-BuLi sur le tris-(isopropényl-4 phényl)-1,1,1 éthane soit essentiellement due à la diminution des effets stériques.

8-2-3-I-6) Conclusion

Nous venons de constater le caractère original du tris-|(diméthyl-2,2 lithio-4 pentyl)-4 phényl|-1,1,1 éthane. Son comportement, par rapport aux amorceurs 1 et 2 est remarquable à plusieurs titres.

- une plus grande réactivité du composé précurseur, qui peut s'expliquer par la diminution des effets stériques au voisinage de la double-liaison.

- une plus grande solubilité dans l'hexane, de l'amorceur 3 lui-même.

Ce dernier point peut apparaître curieux compte-tenu de la similitude des structures des centres actifs de ces amorceurs. Généralement, les composés organolithiens bifonctionnels sont insolubles dans les solvants hydrocarbonés. Au contraire, les composés monofonctionnels de faible masse mo-

léculaire (méthyllithium, butyllithium...) y sont parfaitement solubles, à quelques exceptions près [70]. Cette propriété originale est attribuée à la formation d'agrégats d'un type particulier. Les liaisons C-Li peuvent être considérées comme des dipoles. Dans les solvants peu polaires, le cation lithium n'étant pas ou peu solvaté, ces dipoles se disposent antiparallèlement et les molécules qui les portent, forment alors des édifices "macromoléculaires" qui précipitent hors du milieu. Nous pressentons dès lors que, compte-tenu de leur géométrie, certaines molécules se prêteront plus aisément à la formation de ces édifices.

Exprimée ainsi, l'interprétation de l'insolubilité caractéristique des organodilithiens peut expliquer la différence constatée entre les amorceurs 1 et 3 . L'amorceur 1 est constitué par une molécule très allongée, portant à ses deux extrêmités les cations lithium. Il pourra donc former facilement de longues chaînes qui précipiteront dans l'hexane. Au contraire, l'amorceur 3 est beaucoup plus compact et les liaisons C-Li ne pourront pas s'associer facilement comme dans le cas précédent et cet amorceur sera plus soluble.

8-2-3-2) Fonctionnalité de l'amorceur 3

Nous avons vérifié la trifonctionnalité de l'amorceur 3 (sur le précipité) en suivant la méthode indiquée pour les autres amorceurs. La masse moyenne en nombre théorique est déterminée par la formule $\overline{M_n} = \frac{3m}{C}$, où m et C ont les significations habituelles L'ensemble des résultats est consigné dans le tableau 23 et Fig. 23.

TABLEAU 23

Réf.	$\overline{M_n}$ th.	$\overline{M_n}$ (osmo:	$\overline{M_n}$ (C.P.G.)	$\overline{M_p}/\overline{M_n}$ (C.P.G.)
31	60.000	62.000	57.000	1,28
32	110.000	105.000	108.000	1,25
33	238.000	230.000	251.000	1,40
34*	17.000	16.000	17.800	1,23

* cf § II 8-2-3-I-3

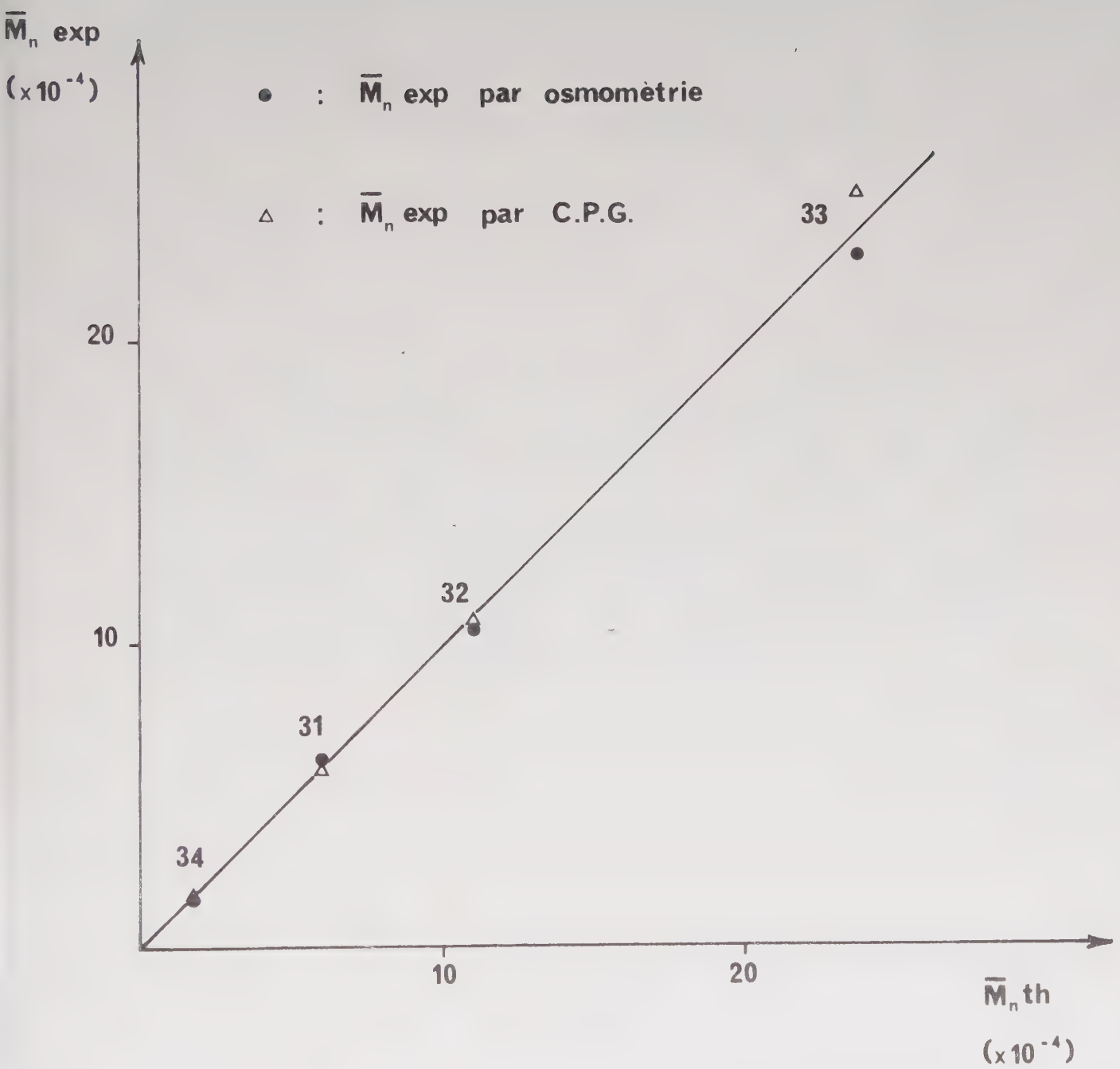


Fig. 23 : Fonctionnalité de l'amorceur 3 : le tris-((diméthyl-2,2 lithio-4 pentyl)-4 phényl)-1,1,1 éthane

8-3-3) STEREOSPECIFICITE

Bien qu'aucune indication ne laisse supposer qu'il y ait une modification de la stéréospécificité de la polymérisation amorcée par le composé 3 , nous avons examiné la microstructure du polyisoprène 32.

Réf.	cis-1,4 (%)	trans-1,4 (%)	3,4
32	70	24	6

9 - *CONCLUSION*

Nous venons de voir, au cours des paragraphes précédents, que l'action d'un des isomères du butyllithium sur un composé, appelé précurseur, possédant des double-liaisons, mais n'homopolymérisant pas, permet d'obtenir des amorceurs organolithiens, d'une grande variété quant à leur fonctionnalité (dépendant du nombre de double-liaisons), et stéréospécifiques dans la polymérisation des diènes conjugués. La polymolécularité des polymères ainsi obtenus est acceptable, bien que ces amorceurs soient insolubles. Seul ce dernier point, n'a pas été résolu de façon satisfaisante et mériterait une étude plus approfondie.

REMARQUE

Nous pouvons tenir compte également de l'association des espèces organométalliques qui apparaissent au cours de la réaction (c'est-à-dire des composés C, D et E). Désignons par β_i , l'inverse du degré d'association, nous pouvons écrire alors la suite d'équilibre

$$\beta \; C_{1/\beta_1} \overset{K_1}{\rightleftharpoons} C \qquad K_1 = \frac{C}{(C_{1/\beta_1})^{\beta_1}}$$

$$\beta_2 \; D_{1/\beta_2} \overset{K_2}{\rightleftharpoons} D \qquad K_2 = \frac{D}{(D_{1/\beta_2})^{\beta_2}}$$

$$\beta_3 \; E_{1/\beta_3} \overset{K_3}{\rightleftharpoons} E \qquad K_3 = \frac{E}{(E_{1/\beta_3})^{\beta_3}}$$

En postulant que seules, les formes dissociées sont susceptibles de réagir, les équations cinétiques deviennent

$$\frac{dC}{dt} = k\, AB^{\alpha} - k_-\, K_1\, (C_{1/\beta_1})^{\beta_1} + k_-\, K_2 (D_{1/\beta_2})^{\beta_2} - k\, K_1\, (C_{1/\beta_1})^{\beta_1}$$

$$\frac{dD}{dt} = k\, K_1 (C_{1/\beta_1})^{\beta_1} - k_-\, K_2\, (D_{1/\beta_2})^{2} - k\, K_2\, (D_{1/\beta_2})^{\beta_2}\, B - k_-\, K_3\, (E_{1/\beta_3})^{\beta_3}$$

$$\frac{dE}{dt} = k\, K_2\, (D_{1/\beta_2})^{\beta_2}\, B^{\alpha} - k_-\, K_3\, (E_{1/\beta_3})^{\beta_3}$$

$$\frac{dA}{dt} = -k\, AB^{\alpha} + k_-\, K_1\, (C_{1/\beta_1})^{\beta_1}$$

Nous négligeons les termes en k_-, pour les mêmes raisons que celles exposées dans le cas simplifié, et nous additionnons les trois premières équations. Il vient :

$$\frac{dC}{dt} + \frac{dD}{dt} + \frac{dE}{dt} = k\,AB^{\alpha} - k\,K_1\,(C_{1/\beta 1})^{\beta_1}\,B + k\,K_1(C_{1/\beta_1})^{\beta_1}\,B - k\,K_2\,(D_{1/\beta_2})^{\beta_2} + kK_2(D_{1/\beta_2})^{\beta_2}$$

$$= k\,AB^{\alpha}$$

$$u = C + D + E$$

$$\frac{du}{dt} = k\,AB^{\alpha} = k\,(A_o - u)\,B^{\alpha}$$

Nous aboutissons donc à la même équation différentielle que celle obtenue en négligeant les associations des divers produits. Les résultats trouvés précédemment restent donc valables.

10 - *"COPOLYMERES" ETHYLENE-DIENE*

10-1) INTRODUCTION

Après l'élaboration d'amorceurs organolithiens bifonctionnels (et même multifonctionnels) permettant la synthèse de polydiènes dont les microstructures sont identiques à celles obtenues avec les amorceurs lithiés traditionnels, il nous reste à étudier les conditions d'obtention de copolymères triséquencés ABA poly(éthylène-b-diène) par synthèse directe.

Le polyéthylène linéaire est un polymère cristallisable et qui est donc particulièrement intéressant en tant que séquence (A) dans un copolymère ABA. Les points de réticulation physique seront alors réalisés par la cristallisation des séquences polyéthylène et nous pouvons imaginer que la cohésion de telles phases (au-dessus de 50°C) soit supérieure à celle rencontrée dans le cas de séquences polystyrène (polymère amorphe). Les propriétés mécaniques, telles que la force à la rupture, le fluage sous contrainte, se trouveraient ainsi augmentées par rapport à celles des élastomères thermoplastiques déjà commercialisés (SBS). D'autre part, le point de fusion du polyéthylène linéaire est voisin de 140°C et doit permettre une utilisation de ces copolymères jusqu'aux environs de 100°C. Toutefois,

la très faible réactivité de l'éthylène en polymérisation anionique nous impose de recourir à de très puissants agents complexants (typiquement la TMEDA), afin d'accroître la nucléophiliedes carbanions vis-à-vis de l'éthylène et permettre ainsi la polymérisation de ce monomère. Ce point est particulièrement important du point de vue synthétique, puisqu'il nous interdit deux des trois approches possibles dans l'élaboration des copolymères triséquencés ABA. En effet, les trois voies d'accès suivantes permettent de préparer des copolymères ABA :

- la première consiste en un procédé en trois étapes comprenant les additions successives du monomère A, puis d'un diène conjugué B et à nouveau du monomère A.

- une autre comprend la préparation préalable d'un copolymère biséquencé AB, réactif à son extrêmité B, suivie du couplage de ce dernier avec lui-même pour obtenir le copolymère ABA.

Nous voyons que ces deux méthodes conduisent à polymériser A (l'éthylène) en premier ce qui empêche, compte-tenu des conditions opératoires (TMEDA), la synthèse d'une séquence de polydiène stéréorégulier.

- la dernière voie consiste à disposer d'un polydiène stéréorégulier B, réactif à ses deux extrémités et qui permet donc la croissance simultanée des deux séquences A.

C'est cette dernière méthode que nous avons choisie et ceci explique entre autre, l'intérêt que nous avons porté à l'élaboration des amorceurs bifonctionnels stéréospécifiques. La possibilité de l'amorçage de la polymérisation de l'éthylène par le polybutadiènyllithium complexé avec la TMEDA a été vérifiée par différents auteurs [21] [81]. Il semblait raisonnable de penser qu'il en serait de même avec le polyisoprènyllithium et nous discuterons donc essentiellement les conditions de polymérisation et leurs conséquences sur la structure des "copolymères" éthylène-diène.

10-2) L'APPAREILLAGE ET LES LIMITES EXPERIMENTALES

(voir aussi § III-10)

Outre le nécessité de polymériser l'éthylène avec des coamorceurs (TMEDA), il est évident qu'une augmentation de la vitesse de la réaction

est obtenue également par l'accroissement de la concentration en éthylène et par conséquent en polymérisant sous pression. Le travail avec des pressions moyennes (≃ 100 bars) exige l'utilisation d'un autoclave spécialement étudié, dont nous donnons le schéma dans la Partie Expérimentale (Fig. 32, III-10).

La sensibilité des produits employés aux impuretés (O_2, CO_2, H_2O...) conduit à réaliser dans un premier temps, toutes les réactions dans des appareils en verre entièrement scellés. Le passage dans l'autoclave sous pression est donc un problème particulièrement ardu qui a été résolu par l'emploi d'ampoules fragiles, contenant les réactifs, se brisant sous quelques bars et après que la bombe eut eté fermée.

Toutefois, cette technique nous impose de nombreuses limitations quant à l'amplitude de variation des différents paramètres gouvernant le polymérisation.

- Le volume total utilisable est de 140 ml (auquel nous devons ajouter la fragilité "recherchée" qui entraîne le bris d'une ampoule sur deux au scellement).

- Le système de tamis moléculaire, ne permet pas une purification aussi poussée de l'éthylène que celle que nous obtenons avec les techniques du laboratoire (miroirs de métaux alcalins). Une destruction partielle des carbanions est toujours possible et nous oblige à travailler à des concentrations en centres actifs de l'ordre de 10^{-2} M (c'est-à-dire 10^{-3} mole).

- Nous utilisons des polydiènes "vivants" bifonctionnels pour amorcer la polymerisation de l'éthylène et nous avons donc la relation $\overline{M_n} = \frac{2\ m}{C}$. C nous est quasiment imposée(10^{-3} - 10^{-2} M) et nous voyons alors que $\overline{M_n}$ et m sont directement proportionnels. Or l'accroissement de $\overline{M_n}$ augmente la viscosité du milieu (d'autant plus rapidement que les polydiényllithiums sont associés dans les hydrocarbures) et il en est de même avec m , qui ne peut pas dépasser raisonnablement 100 g/l. L'augmentation de la viscosité au-delà d'une certaine valeur interdit le conditionnement

dans ces ampoules fragiles. Nous nous sommes donc limités à l'emploi de polydiènyllithiums de masses moyennes en nombres de quelques milliers, après un essai avec des masses plus importantes (23.000).

Enfin, la pression d'éthylène, dont nous disposons est voisine de 70 bars, ce qui donne une concentration de 8,4 mole d'éthylène pur par litre à 25°C (Fig. 24). Toutefois, nous nous sommes heurtés à une insuffisance de constantes physiques. En effet, nous nous trouvons au-delà du point critique de l'éthylène (t_c = 9,5°C ; p_c = 49,98 atms) et nous ne pouvons pas affirmer qu'il forme avec la solution de polymère dans l'hexane, un système mono ou biphasé. En supposant même, que le fluide supercritique se comporte avec l'hexane de façon analogue à l'éthylène gazeux ; c'est-à-dire qu'il y a une phase riche en éthylène non-miscible, nous ne savons pas s'il est légitime de prendre le coefficient de partage K_s , déterminé dans le cas des faibles pressions où l'éthylène se comporte comme un gaz parfait $(E)_{hexane} = K_s p$ où p est la pression partielle en éthylène). Les diverses valeurs de K_s que nous avons pu trouver dans la littérature [19] [20][91] font varier la concentration en éthylène de 2 $mole.l^{-1}$ à 12 $mole.l^{-1}$ ce qui aurait dû conduire à la production de 10 à 60 g de polyéthylène dans nos conditions. Nous n'avons jamais obtnnu de telles quantités (cf Tableau 24). Cette diminution importante de la vitesse de polymérisation, dans ces conditions de moyennes pressions, est susceptible de recevoir deux explications.

Très récemment J.N. HAY et Coll. [92] ont constaté que la vitesse de polymérisation de l'éthylène sous 50-70 atms est contrôlée par la vitesse de diffusion du monomère vers les centres actifs. Ainsi, les quantités d'éthylène polymérisées sont très inférieures à celles que nous pouvons calculer à partir des concentrations indiquées ci-dessus et de la constante de vitesse déterminée lors de l'oligomérisation de l'éthylène sous faibles pressions (1-2 atms).

D'autre part, la solubilité de l'éthylène a toujours été déterminée dans un solvant pur. Dans notre cas, la solution contient environ 100 g/l de polymère, ce qui doit encore réduire la quantité d'éthylène dissous.

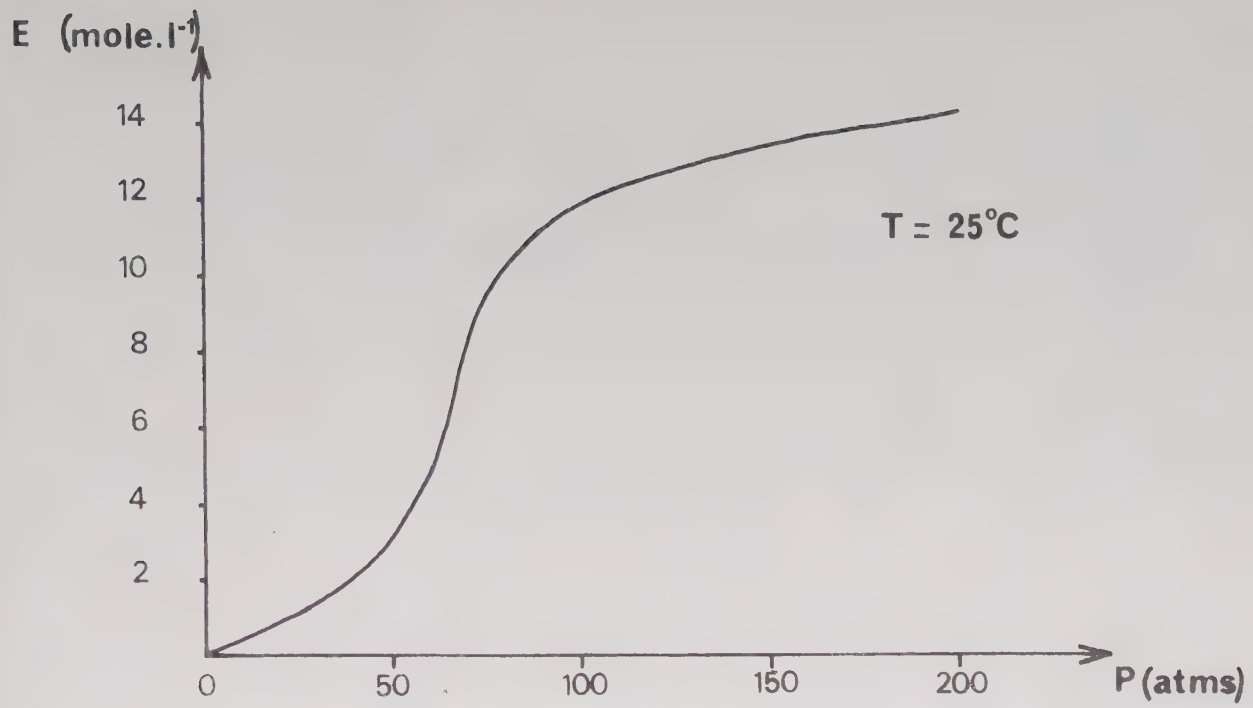


Fig 24 : Courbe donnant le nombre de moles d'éthylène pur par litre en fonction de la pression

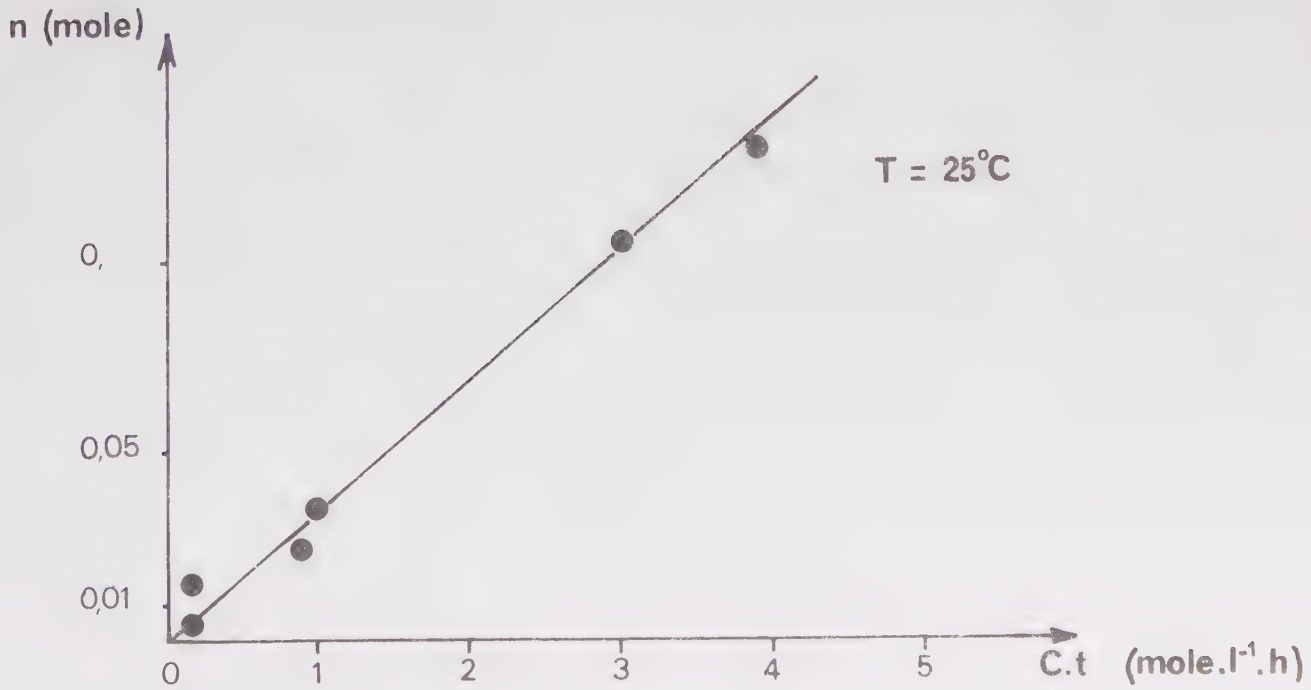


Fig. 25 Courbe n = f(C.t)

En conclusion, le système étudié et l'appareillage nous imposent des contraintes telles, qu'il ne nous a pas été possible de préparer des quantités importantes (quelques dizaines de grammes) de "copolymères" avec des masses moléculaires intéressantes (50.000 - 100.000). Nous aurions pu alors, éventuellement évaluer les propriétés mécaniques de ces composés.

Devant l'impossibilité d'atteindre la cinétique de polymérisation de l'éthylène amorcée par les polydiényllithiums, nous nous sommes bornés à étudier la structure des produits obtenus.

10-3) RESULTATS - DISCUSSION

Nous avons rassemblé nos résultats concernant les copolymérisations éthylène-diène dans le Tableau 24. L'amorceur est constitué par un polyisoprèneldilithium obtenu à partir du composé 1 et le rapport TMEDA : Li est toujours de deux.

Nous constatons (échantillon réf. 41), comme nous l'avons remarqué au paragraphe précédent, que les impuretés restant dans l'éthylène nous imposent de travailler à des concentrations en centres actifs supérieures à 10^{-3} mole.l^{-1}.

Si nous construisons la courbe $n = f(C.t)$, où n est le nombre de moles d'éthylène polymérisées, C la concentration en centres actifs et t le temps, nous observons une quasi linéarité (cf. Fig. 25). Ceci indique que la polymérisation se déroule sans réaction de terminaison importante et que la concentration en éthylène est sensiblement constante. Notre autoclave permet donc la polymérisation anionique sous pression des monomères vinyliques.

10-3-1) ANALYSE DES "COPOLYMERES"PAR C.P.G.

Les chromatogrammes des échantillons 43, 44 et 45 et 46 sont donnés sur la Fig. 26. Nous voyons immédiatement que les échantillons 44, 45 et 46 présentent des distribution de masses bimodales (Nous avons vérifié que les polyisoprényldilithiums, utilisés comme amorceurs, ont eux une distribution unimodale).

TABLEAU 29

Réf.	t(en h)	C(mole.l^{-1})	Pds de PI (g)	Pds de PE (g)	% de PE (pesée)	% de PE (RMN)	% de PE C.P.G	$\overline{M_n}$ séquence PI mesurée	$\overline{M_n}$ théorique du PE	$\overline{M_n}$ du copolymère (C.P.G.)	Remarques
41	20	2.10^{-4}	0,1	0	-	-	-	9.400	-	-	pas d'incorporation de PE
42	27	$5,24.10^{-3}$	1,31	0,132	8	11	-	5.000	500	-	soluble dans l'hexane
43	97	$1,53.10^{-3}$	1,53	0,152	9	9	-	23.000	2.000	22.000	insoluble dans l'hexane soluble dans le TCB
44	60	5.10^{-2}	12,50	2,940	19	21(23)	18	4.700	1.100	4.500 et 500	soluble dans l'hexane
45	20	$4,3.10^{-2}$	6,50	0,710	10	10,8(11,6)	14	2.500	330	2.500 et 300	"
46	90	$4,3.10^{-2}$	8,60	3,670	30	34(40)	29	4.000	1.700	4.000 et 630	"

PI = polydiène - PE = polyéthylène

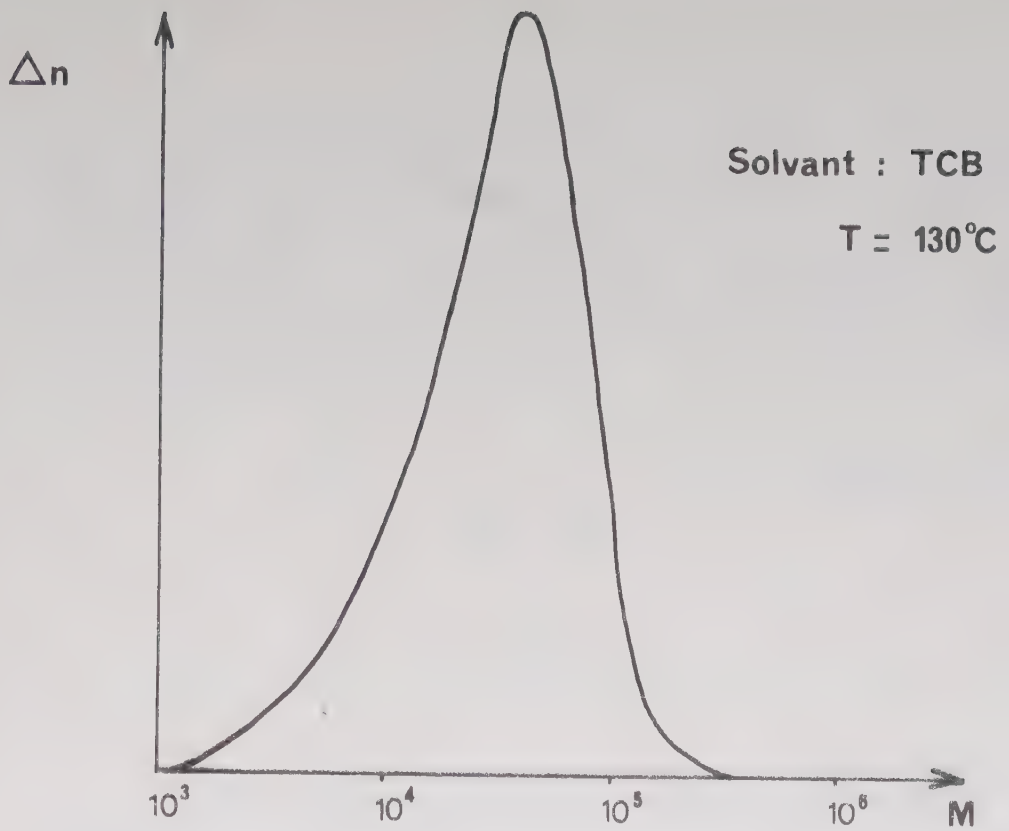
C : concentration en carbanion polyisoprènyllithium (mesurée par spectrophotométrie U.V.)

Les pourcentages entre parenthèses indiquent les valeurs calculées lorsqu'on inclut l'aire relative aux protons méthyliques.

Les polymères 44, 45 et 46 présentent une coloration jaune intense dont l'origine n'a pas été élucidée (ils sont tous stabilisés avec un antioxydant et cette coloration est visible même à l'ouverture de l'autoclave après copolymérisation).

La pression d'éthylène est toujours comprise entre 60 et 70 bars.

La masse moyenne en nombre théorique de la séquence polyéthylène est calculée par la formule $M_{n\ th.} = \frac{2\ m(\text{en g})}{C\ (\text{en mole})}$



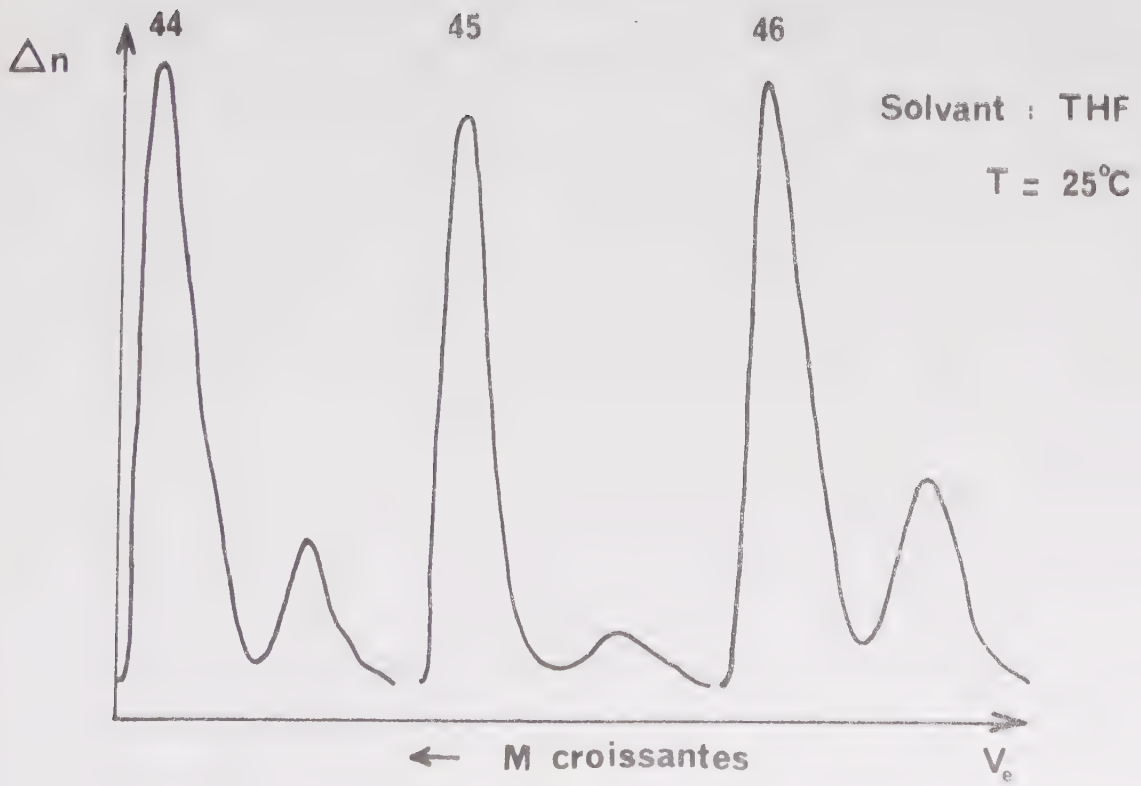


Fig. 26 : Chromatogrammes des "copolymeres éthylène diène"

Si nous déconvoluons approximativement ces chromatogrammes en deux pics (la difficulté principale réside dans le fait qu'ils ne sont pas symétriques) et si nous supposons que les indices de réfraction des solutions des deux espèces macromoléculaires présentes ici sont voisins, nous pouvons calculer les poids relatifs de chacune de ces deux espèces. Nous obtenons les valeurs suivantes :

Réf.	% de la 2ème espèce (faibles masses moléculaires)
44	18
45	14
46	29

Ces valeurs sont proches de celles exprimant les proportions de polyéthylène incorporé et mesurées par une méthode absolue : la RMN ^{1}H (cf Tableau 24 : 7ème colonne) (la détermination pondérale est entâchée d'une erreur systématique car l'appareillage ne garantit pas une récupération totale du produit final). Ainsi le rapprochement de ces valeurs avec celles démontrant la présence de polyéthylène (signal à 1,33 ppm/TMS : fig. 27) semble indiquer qu'une certaine fraction de l'éthylène polymérisé se trouve sous forme d'homopolyéthylène. Cette distribution bimodale n'est pas visible sur le chromatogramme de l'échantillon 43, bien qu'une traînée vers les faibles masses soit nettement discernable (Fig. 26). Mais il faut rappeler que la C.P.G. de cet échantillon a été réalisée dans le trichlorobenzène à 130°C, puisque ce polymère est globalement insoluble dans l'hexane. Or, le nombre de plateaux théoriques, mesure de l'efficacité du processus de séparation, est probablement très différent dans ce cas.

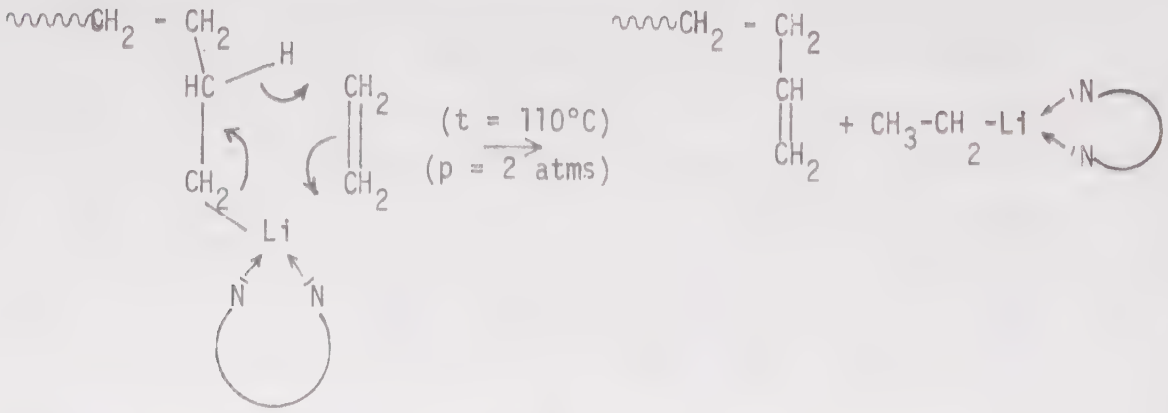
La présence d'homopolyethylène pourrait être confirmée par extraction. Nous l'avons réalisée avec l'échantillon 46, qui contient le plus de polyéthylène. Le solvant utilisé a été le sulfure de carbone. Malheureusement nous n'avons pas observé de séparation appréciable (après 8 heures). Nous avons recouvré la quasi totalité de l'échantillon (98 %) après l'évaporation de la solution.

Toutefois, nous avons réalisé à nouveau des C.P.G. des échantillons 44, 45 et 46, mais cette fois-ci avec deux détecteurs : un réfractomètre, un spectrophotomètre U.V. (λ = 254 nm). Nous remarquons alors que le deuxième pic, correspondant aux plus basses masses moléculaires, n'apparaît pas sur l'enregistrement U.V. Nous pouvons donc en conclure que le second maximum, enregistré par le réfractomètre, est dû à des macromolécules n'absorbant pas en U.V., c'est-à-dire que dans notre système il ne peut s'agir que du polyéthylène.

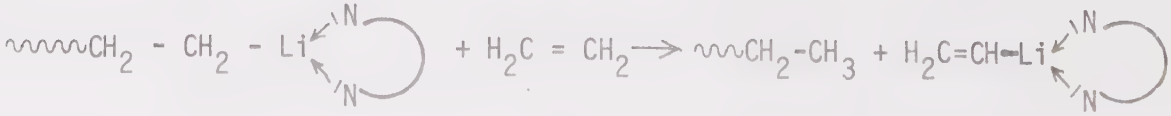
Ce dernier point vient confirmer le fait qu'il y a bien formation d'homopolyéthylène au cours de la polymérisation, par suite de l'existence de réactions de transfert. L'importance des quantités d'homopolyéthylène par rapport à la totalité de polyéthylène incorporé suggère un grand nombre de processus de transfert.

Nous pouvons envisager raisonnablement, d'après les données de la littérature, six réactions de transfert.

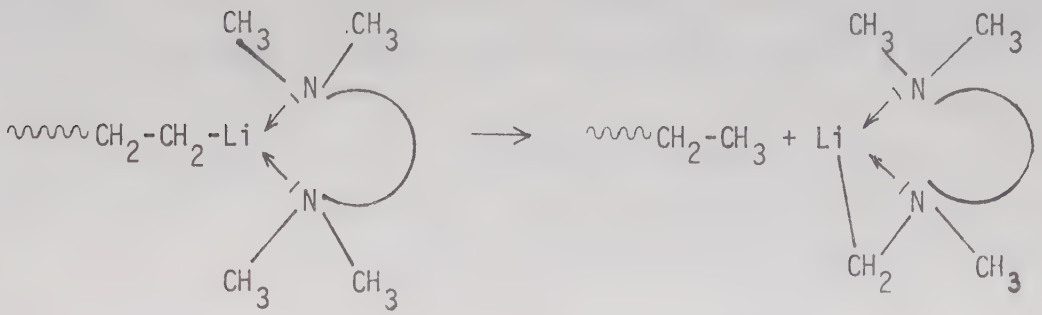
1° - Transfert du polyéthènyllithium au monomère (16)



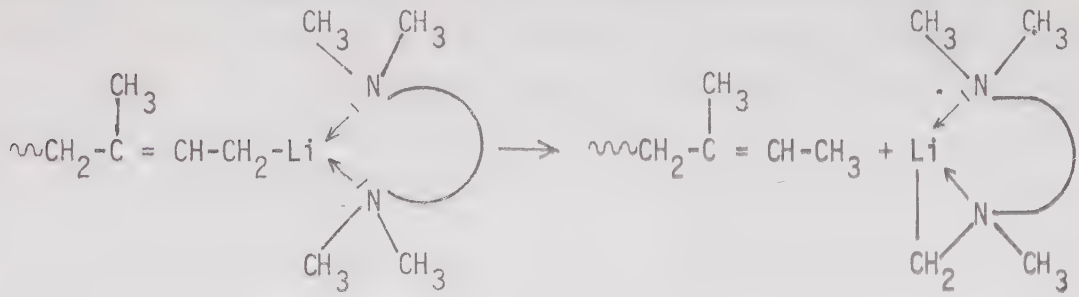
2° - Transfert du polyéthènyllithium au monomère (93)



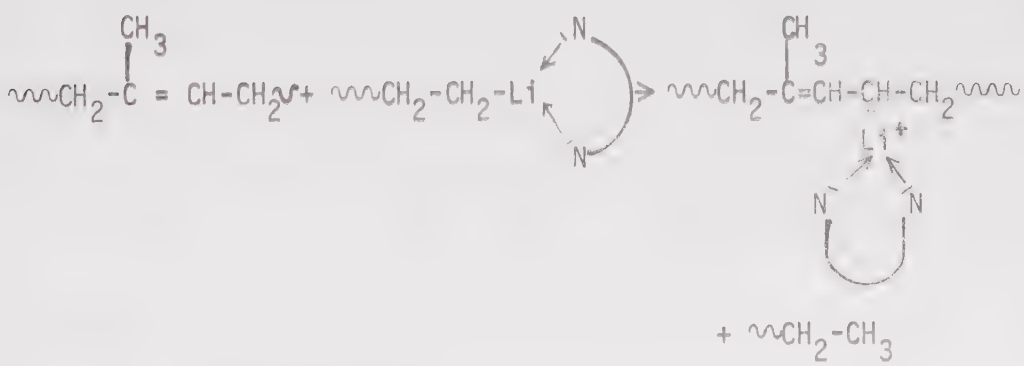
3° - Transfert du polyéthényllithium au coamorceur (TMEDA) (14)



4° - Transfert du polyisoprényllithium au coamorceur (TMEDA) (21)



5° - Transfert du polyéthényllithium au polyisoprène (86)



6° - Transfert du polyéthènyllithium au polyéthylène (93)

Sur l'ensemble des réactions citées, seules les réactions 1,2, 3 et 5 ont été étudiées en détail. Une étude du Laboratoire [21] a montré que l'addition de TMEDA à une solution de polyisoprényllithium déplace instantément le maximum d'absorption en U.V. de 270 à 315 nm et que cette nouvelle bande ne diminue que très lentement avec le temps (une absorption de moitié est observée au bout d'un mois). Ce phénomène pourrait être attribué à une lente métallation de la TMEDA par le polyisoprényllithium chèlaté. Toutefois, la vitesse de ce phénomène au regard des autres, nous permet de le négliger dans une première approximation.

10-3-2) LE TRANSFERT AU MONOMERE

C'est HAY et ses collaborateurs [16] qui ont mis en évidence la réaction de transfert (1) en polymérisant l'éthylène (amorceur n-BuLi/TMEDA) à haute température (110°C) et sous faibles pressions (2 bars). Ils ont vérifié que les masses moléculaires sont faibles et qu'il existe en moyenne une insaturation par chaîne (méthode IR). Bien que cette réaction se produise de façon notable pour des températures beaucoup plus élevées que celles où nous avons opéré ; il est possible de l'envisager, comme l'ont fait remarquer certains auteurs [15]. Ils constatent que les masses des polyéthylènes obtenus anioniquement à température ambiante ne croissent pas sensiblement avec l'augmentation de pression (or la concentration en éthylène croît). Ils en déduisent donc qu'une réaction de transfert a lieu et qu'elle est sensible à la pression ($\overline{DP}_n = \frac{k_p\,(C)(E)}{k_{tr}\,(C)(E)}$ indépendant de P). La réaction proposé par HAY est une réaction dépendant de la pression d'éthylène et ils y voient donc l'explication de la constance des masses moléculaires.

Nous avons donc essayé de voir si nous avions une apparition d'insaturations supplémentaires après la copolymérisation. Les protons vinyliques qui devraient terminer chaque chaîne, sortent en RMN ^1H à 4,90 δppm/TMS, c'est-à-dire à la même place que les protons vinyliques des unités 3,4 du polyisoprène et qui sont en faibles quantités dans notre cas. Un transfert au monomère important devrait donc se traduire par une augmentation

apparente du taux des motifs 3,4 dans le copolymère.

Sur la figure 27, nous avons reproduit le spectre RMN ^1H de l'échantillon 45 et nous donnons ci-dessous les pourcentages d'unités 3,4 des échantillons 43 à 46 avant et après copolymérisation (Tableau 25).

TABLEAU 25

Réf.	% d'unités 3,4 avant	% d'unités 3,4 après
43	8	9
44	4	6
45	6	5
46	7	7

Dans les limites des erreurs expérimentales (± 1), nous pouvons dire qu'il n'y a pas eu de création de double-liaisons vinyliques et que par conséquent la réaction de transfert au monomère proposée par HAY n'est pas prépondérante dans cette zone de températures et de pressions.

Quant à la réaction de transfert au monomère (n° 2), elle a été très peu étudiée. Toutefois, on sait que l'aptitude du vinyllithium à amorcer la polymérisation de l'éthylène est très influencée par la pression [93].

10-3-3) TRANSFERT AU COAMORCEUR (Réaction n° 3) ET TRANSFERT AU POLYISOPRENE (Réaction n° 5)

Ces deux mécanismes semblent les plus importants et nous avons essayé de les distinguer en recherchant sur les spectres RMN ^1H des "copolymères" s'il y a :

- disparition d'un type quelconque de protons allyliques (CH_2 ou CH_3), car il a été montré, sans ambiguité, que le transfert au polydiène a lieu sur ce type de protons [86].

- Incorporation de résidus TMEDA puisque, dans ce cas, c'est la TMEDA métallée qui réamorcerait la polymérisation de l'éthylène.

Toutefois dans le premier cas, comme il y a une concentration importante de ce type de protons, nous ne pouvons pas observer les faibles variations possibles. Dans l'autre cas, les protons du résidu TMEDA sortent à 2,2 (± 0,3) et 2,5 (± 0,3) δ ppm/TMS respectivement pour les protons méthyliques et méthylèniques. Or, les protons allyliques du polyisoprène ont des fréquences de résonance correspondantes de 2,19 à 1,65 δppm/TMS. Il est donc hors de question de pouvoir observer directement sur le spectre le résidu TMEDA dans l'homopolyéthylène.

C'est pourquoi nous avons essayé, au moyen d'un calcul théorique, de distinguer le transfert prépondérant.

IO-3-3-I) *Vitesse de transfert au polyisoprène*

Nous sommes partis des travaux de Y. MINOURA [86] qui donne l'équation cinétique de la réaction de métallation du polyisoprène par le complexe n-BuLi/TMEDA. Nous remarquerons qu'il est légitime d'assimiler la chaîne croissante polyéthènyllithium/TMEDA au complexe -n-BuLi/TMEDA.

Nous avons

$$V_{t_1} = k_{t_1} (PI) (C)^{1/2}$$

où k_{t_1} est égale à $8,6.10^{-8}$ $mole^{-1/2}.l^{1}.sec^{-1}$ à 25°C.

(PI) est la concentration en unités "isoprène" et est donc égale à la masse de polydiène divisée par la masse molaire de l'isoprène, soit 68 g. Nous prendrons ici le cas de l'échantillon 46 où (PI) = 1,2 $mole.l^{-1}$.

C est la concentration en centres actifs, c'est-à-dire $4,3.10^{-2}$ M pour l'échantillon 46.

Nous obtenons alors

$$V_{t_1} = 2,1.10^{-8} \text{ mole.l}^{-1}.\text{sec}^{-1} \qquad \text{à } 25°C$$

En toute rigueur, cette valeur correspond à la vitesse initiale de métallation, mais nous remarquerons que C est constante et que (PI), étant en excès (X 100) par rapport aux extrémités polyéthènyllithium, peut être considérée comme également constante. Il s'en suit que v_{t_1} peut-être prise égale à $2,1.10^{-8}$ mole.l^{-1}.sec^{-1} quelque soit t .

10-3-3-2) Vitesse de transfert au coamorceur TMEDA

Bien que le littérature rapporte fréquemment ce phénomène, il nous a été très difficile de trouver la relation chiffrée d'une expérience de métallation de la TMEDA par le n-BuLi. Nous avons cependant trouvé dans un brevet dû à A.W. LANGER Jr [87], des données numériques, qui nous ont permis de tracer la courbe : % de TMEDA métallé en fonction du temps à 25°C (Fig. 28).

En prenant la pente à l'origine de cette courbe, nous obtenons la valeur de la vitesse initiale ($V_{t_2}°$)(=$1,05.10^{-5}$ mole.l^{-1}.sec^{-1}). Si nous supposons maintenant que les ordres par rapport à la TMEDA et au n-BuLi sont tous deux égaux à un , nous pouvons écrire la relation suivante :

$$V_{t_2} = k_{t_2} (\text{TMEDA})_o (\text{n-BuLi})_o$$

où k_{t_2} est la constante de transfert au coamorceur. Dans l'expérience relatée, nous avons (TMEDA)$_o$ = n-BuLi)$_o$ = 0,61 M. Il vient donc :

$$k_{t_2} = 2,8.10^{-5} \text{ mole}^{-1}.\text{l.sec}^{-1}$$

Nous pouvons effectuer le calcul dans le cas de l'échantillon 46

$(TMEDA)_o = 8,6.10^{-2}$ mole.l^{-1}

$(C)_o = 4,3.10^{-2}$ mole.l^{-1}

$V_{t_2}^{\circ} = 10^{-7}$ mole.l^{-1}.sec^{-1}

De plus, ces valeurs sont issues d'une expérience réalisée sous pression normale, or certains auteurs [93] ont signalé que l'amorçage de la polymérisation de l'éthylène par la TMEDA métallée est très fortement influencée par la pression.

Il semble donc qu'initiale , ce transfert au coamorceur est prépondérant. Cependant cette vitesse ne devrait pas être constante dans notre cas puisque les quantités de TMEDA sont du même ordre de grandeur que celles des centres actifs polyéthényllithium. Le calcul montre que V_{t_2} ne sera égale à V_{t_1} qu'au bout de 371 heures, durée qui excède largement la durée maximale de nos expériences.

Nous pouvons donc affirmer raisonnablement que le processus de transfert principal est bien dû à la métallation de la TMEDA par les extrêmités polyéthènyllithium en croissance.

Nous avons vérifié qu'il en est de même lorsqu'on polymérise l'éthylène avec le n-BuLi/TMEDA. Nous constatons alors que l'indice de polymolécularité $\overline{M}_p/\overline{M}_n$ du polyéthylène est très élevé (7 à 15) lorsqu'on laisse la réaction se poursuivre plusieurs dizaines d'heures.

Ce dernier point nous incite à penser que la distribution des masses moléculaires de l'homopolyéthylène formé dans nos expériences, est également large.

10-3-4) DISTRIBUTION DES MASSES MOLECULAIRES DE L'HOMOPOLYETHYLENE

Si nous considérons le spectre RMN ^1H de l'échan-

tillon 45 (Fig. 27), nous pouvons remarquer un pic à 0,92 δppm/TMS qui correspond à des hydrogènes méthyliques et qui plus est, aliphatiques. Il y a donc de nombreuses chaînes de polyéthylène puisque nous sommes capables d'en observer les groupes terminaux.

En déconvoluant les pics dûs aux protons méthylèniques et méthyliques, nous pouvons calculer le $\overline{DP}_n$ des chaînes.

Soit r le rapport : $r = \dfrac{\text{aire des-}CH_2\text{-aliphatiques (1,33)}}{\text{aire des-}CH_3\text{-aliphatiques (0,92)}}$

il vient alors

$$\overline{DP}_n = \frac{\frac{3}{2}\, r - 1}{2}$$

Nous avons rassemblé nos résultats concernant les échantillons 43, 44, 45 et 46.

TABLEAU 26

Réf.	$\overline{DP}_n$	$\overline{M}_n$
43	10	308
44	6	168
45	5	140
46	6	168

Ces résultats illustrent l'importance des réactions de transfert. Toutefois, la déconvolution des pics sur les spectres RMN est imprécise et par conséquent, ces nombres doivent être considéré comme seulement indicatifs.

Nous devions nous y attendre en comparant la vitesse de polymérisation V_p et la vitesse de transfert au coamorceur V_{t_2}.

La vitesse de polymérisation V_p peut être déduite des expériences 44, 45 et 46, qui ont été faites avec des concentrations en contres actifs voisines de celle utilisée dans le calcul de V_{t_2}.

Nous obtenons comme valeur moyenne de V_p :

$$V_p = 5.10^{-7} \text{ mole.l}^{-1}\text{.sec}^{-1}$$

Cette valeur n'est guère que cinq fois plus élevée que celle de V_{t_2} (10^{-7} mole.l^{-1}.sec^{-1}). Néanmoins, nous ne savons pas si la vitesse d'amorçage par la TMEDA métallée, formée à la vitesse V_{t_2}, est supérieure ou non à 10^{-7} mole.l^{-1}.sec^{-1}. Par conséquent, il est difficile de chiffrer l'influence du rapport $\frac{V_p}{V_{t_2}}$ sur la valeur de $\overline{DP}_n$. Nous constatons expérimentalement (cf. Tableau 24) que les masses moléculaires de l'homopolyéthylène, déterminées par C.P.G., sont deux à trois fois plus faibles que les masses moléculaires théoriques ($\overline{M}_n = \frac{2\,m}{C}$).

Il faut signaler aussi que, ne connaissant pas l'aptitude du vinyllithium pour amorcer la polymérisation de l'éthylène, nous ne pouvons pas apprécier son influence sur les masses moléculaires de l'homopolyéthylène.

L'indice de polymolécularité $\overline{M}_p/\overline{M}_n$ de l'homopolyéthylène est difficilement appréciable. Nous donnons le thermogramme de l'échantillon 43 (Fig. 29) où l'on peut voir un point de fusion aux environs de 132°C, valeur citée fréquemment dans la littérature pour les polyéthylènes linéaires. Seul, cet échantillon présente un point de fusion. Les autres "copolymères" ont des masses moléculaires de polyéthylène trop faibles. La largeur du pic à 132°C est assez importante (début de fusion 127°C, fin de fusion 135°C) et pourrait traduire la polydispersité des masses moléculaires de l'homopolyéthylène.

10-3-5) CONCLUSION

Nous venons de voir que l'amorçage de la polymérisation anionique de l'éthylène à l'aide de polyisoprènyldilithium/TMEDA

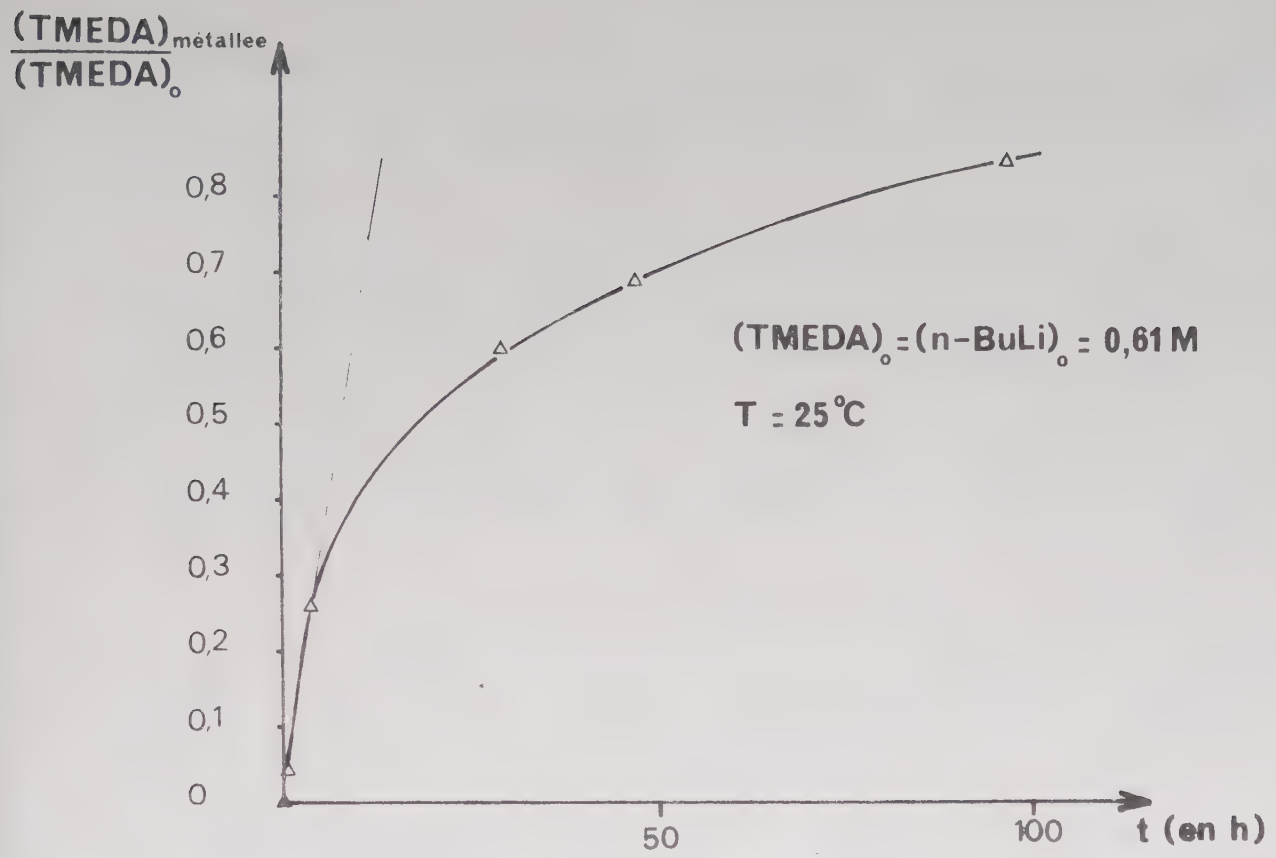


Fig. 28 : Métallation de la TMEDA par n-BuLi dans l'hexane à 25 C d après (87)

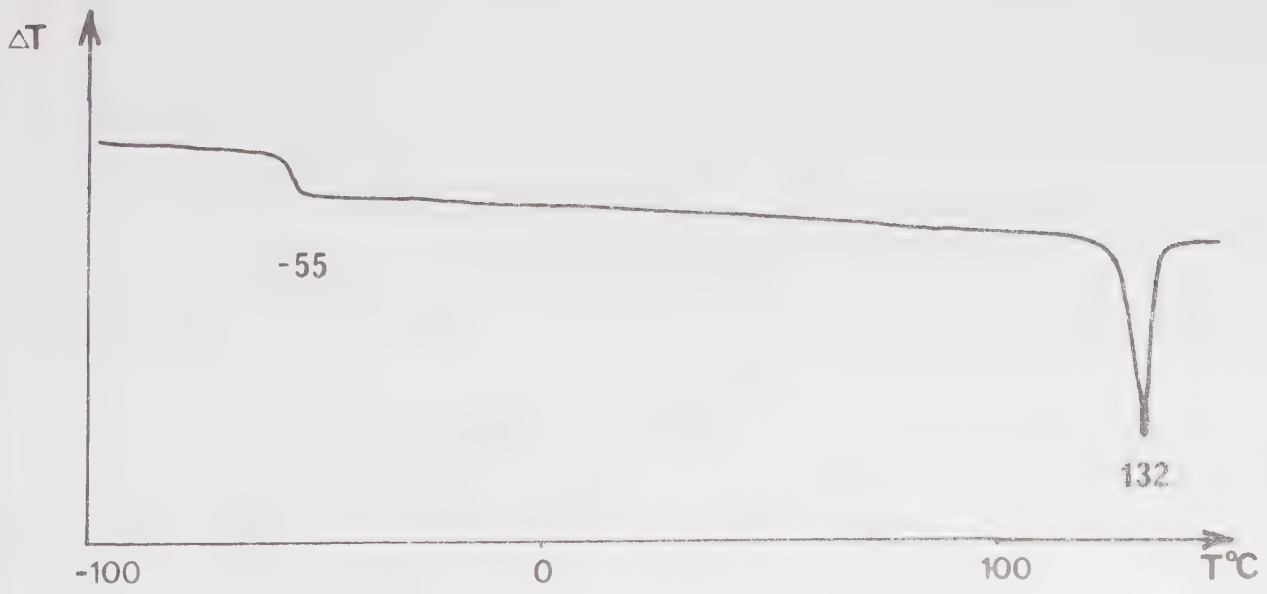


Fig. 29 : A.T.D. de l'échantillon 43

ne conduit pas exclusivement à des copolymères triséquencés ABA poly(éthylène-b-diène). Nous obtenons probablement un mélange de copolymère et d'homopolyéthylène.

En effet, nous devons admettre la formation préalable de copolymère puisque la réaction de transfert principale ne peut faire intervenir raisonnablement que l'extrêmité éthènyllithium, et non celle du polyisoprènyldilithium,utilisée comme amorceur. Le contrôle de la polymérisation par la vitesse de diffusion de l'éthylène vers les centres actifs vient défavoriser la production de longues chaînes de polyéthylène, en diminuant le rapport V_p/V_t.

Il semble donc établi que ce système (polydiènyl-dilithium/TMEDA-éthylène) ne permet pas la synthèse directe de copolymères triséquencés ABA poly(éthylène-b-diène) dépourvus d'homopolymères.

11 - *CONCLUSION GENERALE*

Nous avons donc synthétisé deux types d'amorceurs originaux. Ils résultent de l'addition des isomères secondaire et tertiaire du butyllithium sur des diènes non-conjugués, non-polymérisables |bis-(phénylvinylidényl)-α, ω alcanes et bis-(isopropényl-4 phényl)-α,ω alcanes| dans les hydrocarbures aliphatiques et en l'absence de base de Lewis qui perturbe la stéréorégularité des polydiènes-1,3.

Bien que ces amorceurs soient insolubles, ils amorcent la polymérisation des diènes-1,3 (isoprène et butadiène) et fournissent des polydiènyldilithiums dont nous avons vérifié la fonctionnalité à l'aide de la relation $\overline{M}_n = \frac{2m}{C}$ ($\overline{M}_n$: masse moyenne en nombre ; m : poids de polymère et C : nombre de centres actifs). La distribution des masses moléculaires, étudiée à l'aide de la chromatographie par perméation de gel (C.P.G.), s'est révélée unimodale.

La stéréorégularité des polydiènes a été analysée au moyen de la résonance magnétique nucléaire (RMN) du carbone 13 et du proton (100 MHz).

Elle est identique à celle des polydiènes obtenus avec les butyllithiums dans les hydrocarbures.

Nous avons préparé également des copolymères triséquencés SIS poly(styrène-b-isoprène) exempts de copolymères biséquencés et d'homopolymères.

Afin de vérifier la généralité de la méthode de préparation des nouveaux amorceurs, nous avons réalisé la synthèse d'un amorceur trifonctionnel à partir du tris-(isopropényl-4 phényl)-1,1,1 éthane. Les polydiènyltrilithiums ainsi obtenus pourraient servir à l'élaboration de nouveaux élastomères thermoplastiques en étoile.

La copolymérisation de l'éthylène a été effectuée dans un autoclave spécial, sous des pressions d'éthylène comprises entre 50 et 70 bars. Les amorceurs utilisés ont été des polyisoprènyldilithiums préparés par les méthodes décrites précédemment et la tétraméthyléthylènediamine (TMEDA) a été ajoutée comme coamorceur.

La caractérisation des produits par C.P.G. et RMN ^{1}H a révélé la présence d'homopolyéthylène de faible masse moléculaire (deux à trois fois plus faible que la valeur théorique).

L'explication proposée fait appel à une réaction de transfert au coamorceur TMEDA.

Les propriétés de ces produits ne sont pas apparues intéressantes. La longueur des séquences polyéthylène est par trop limitée,par suite d'une vitesse de transfert trop grande par comparaison avec la vitesse de polymérisation.

CHAPITRE III

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Nous avons utilisé la technique expérimentale mise au point dans notre laboratoire pour la purification et le conditionnement de tous les produits, excepté l'éthylène. Toutes les opérations (sauf pour l'éthylène) ont été effectuées sous vide poussé (10^{-6} mm de Hg) dans des appareils en verre entièrement scellés et dont il est possible de dégazer les parois par chauffage sous-vide. Les transferts des réactifs d'une partie de l'appareil à une autre se fait par l'intermédiaire de joints fragiles étanches, que l'on casse au moyen d'une bille d'acier manipulée à l'aide d'un aimant extérieur à l'appareil.

1 - *PURIFICATION DES SOLVANTS*

1-1) L'HEXANE

L'hexane (Merck ou Prolabo), de qualité spectrophotométrique, est mis à reflux sur sodium, puis distillé. Sa pureté à ce stade est vérifié par chromatographie en phase gazeuse. Il est ensuite séché sous vide sur hydrure de calcium (1 mois) puis passé sur plusieurs miroirs de sodium (1 semaine chacun) et enfin sur un miroir de potassium. On vérifie par spectrographie UV qu'il n'y a pas d'absorption importante jusqu'à 220 nm.

1-2) LE T.H.F.

Le tétrahydrofuranne, utilisé dans la synthèse de copolymère (SIS) et dans des expériences particulières, est conservé plusieurs semaines sur potasse, puis laissé à reflux sur sodium, afin d'éliminer les dernières traces de péroxydes. Il est ensuite rectifié sur colonne et purifié sous vide sur hydrure de calcium, puis sur plusieurs miroirs de sodium successifs, jusqu'à obtention d'une coloration bleue caractéristique d'un THF anhydre.

2 - *PURIFICATION DES MONOMERES*

2-1) LE METHYL-2 BUTADIENE-1,3 (ISOPRENE)

L'isoprène, ($Eb_{760} \simeq 34°C$ $|n|_n^{20} = 1,4194$), qualité : étalon pour chromatographie en phase gazeuse, est séché de la même façon que l'hexane et la purification sur miroirs de métaux alcalins est poursuivie jusqu'à l'apparition d'une faible coloration jaune, caractéristique de la présence d'espèces carbanioniques.

L'isoprène est conservé à basse température (- 18°C) pour des périodes de durée moyenne (1 mois). Si le stockage a été prolongé au-delà on le remet au contact d'un miroir de sodium avant l'utilisation.

2-2) LE STYRENE

La purification de ce monomère est semblable à celle de l'isoprène et a été décrite par ailleurs [1].

2-3) L'ETHYLENE

Fourni par l'Air Liquide (Réf. N. 40), l'éthylène est purifié par passage lent sur tamis moléculaires 13 X et 3 Å avant d'être introduit dans l'autoclave. On contrôle la pureté par CPV. Les impuretés principales sont CO_2, CO, H_2O et H_2, C_2H_6.

3 - *PURIFICATION DE L'AGENT COMPLEXANT : LA N,N,N',N'-TETRAMETHYLETHYLENE DIAMINE*

La TMEDA (Eb^{760} = 120-122°C ; n_D^{20} = 1,4179) est bidistillé sur colonne à bande tournante. La pureté du distillat est vérifiée par CPV. La suite des opérations de purification est identique à celle des monomères. Toutefois, la TMEDA ne doit pas être laissée trop longtemps (< 24 h) sur les miroirs de métaux alcalins qu'elle dissout.

4 - *PURIFICATION ET DOSAGE DES BUTYLLITHIUMS SECONDAIRE ET TERTIAIRE*

4-1) PURIFICATION

Les produits sont ceux fournis par FLUKA. Toutefois, une purification des isomères secondaire et tertiaire est possible et souhaitable, comme l'ont montré SCHUE et BYWATER [2]. En effet, les produits commerciaux contiennent de fortes proportions de lithine et d'alcoolates, qui ne sont pas éliminées par simple filtration et, qui perturbent les réactions avec les diènes du point de vue cinétique et stéréochimique.

Le schéma de l'appareil à distiller (ou à sublimer s'il s'agit de l'isomère tertiaire) que nous avons utilisé est représenté sur la Fig. 32.

Dans un premier temps, la solution commerciale est prélevée sous azote et conditionnée sous vide dans le tube A. L'appareil est évacué et scellé en 1. La solution, filtrée sur des verres frittés de porosité 2 et 4, coule jusqu'en B. L'hexane est redistillé en A et l'appareil scellé en 3. Il ne reste en B que le BuLi et les impuretés. Le BuLi est alors distillé (ou sublimé pour ter-BuLi) sous vide dynamique par chauffage du ballon B à 70°C. Il est recueilli en C , refroidi en permanence par de la carboglace. Les impuretés restent en B et on scelle en 5 et 6. On recueille le BuLi purifié avec l'hexane contenu dans le tube D. (Il est à noter que cette opération n'est pas possible avec le n-BuLi qui se décompose dès 60°C).

La solution de BuLi dans l'hexane est conservée à basse température.

4-2) DOSAGE

Les butyllithiums sont dosés indirectement par spectrophotométrie U.V. Pour cela, on fait réagir le butyllithium sur un excès de diphényl-1,1 éthylène dans le benzène. Ce monomère ne se polymérise pas et seul l'amorçage se produit.

$$BuLi + H_2C = C\,\phi_2 \longrightarrow Bu - CH_2 - \overset{-}{C}\,\phi_2,\ Li^+$$

Le coefficient d'extinction molaire de la nouvelle espèce organométallique étant connu (λ_{max} = 415 nm et $\varepsilon_{max} = 1{,}6.10^{+4}$ $l.mole^{-1}.cm^{-1}$(3), il est possible de remonter à la concentration initiale en BuLi, la réaction étant totale.

Il faut noter toutefois que la réaction est assez lente et on doit attendre plusieurs heures pour que la densité optique ait atteint un palier.

Une fois ce dosage effectué sur un tube témoin, la solution de BuLi est répartie dans des tubes et la concentration de ceux-ci ajustée par dilution à la valeur désirée.

REMARQUE

Le travail dans des appareils en verre entièrement scellés et les faibles concentrations utilisées rend quelques fois difficile une bonne précision dans les dilutions. Or, nous venons de voir que la méthode de dosage des BuLi était indirecte, c'est pourquoi certains auteurs (4) se sont penchés sur la mise au point d'unemméthode de mesure directe et si possible non destructive des concentrations en BuLi. La spectrophotométrie U.V. parait

alors tout indiquëe. Ces auteurs ont montré [4] que l'absorption à 285 nm du n-BuLi, suit la loi de Beer jusqu'à des concentrations de 10^{-3} mole.l^{-1}.

n-BuLi à λ = 285 nm $\quad\quad$ ε = 91 l.mole^{-1}.cm^{-1} (solv. : benzène)

Lors de nos travaux, nous avons également constaté que les isomères secondaire et tertiaire présentent en U.V. des épaulements vers 280 nm et même des maxima vers 210-220 nm. Récemment, J.E.L. ROOVERS et S. BYWATER[5] ont constaté le même phénomène.

Nous avons pu, par comparaison avec les dosages précédents, calculer des coefficients d'extinction molaires :

ter-BuLi (solv. hexane) $\quad$ ε_{280} = 1.300 ± 125 mole.l^{-1}.cm^{-1}

ε_{220} = 5.500 ± 500 mole.l^{-1}.cm^{-1}

(Ces valeurs sont les moyennes obtenues sur cinq points).

5 - *MESURE DES CONCENTRATIONS EN POLY(DIENYL)LITHIUM*

Nous avons eu besoin de connaître avec précision les concentrations de poly(diényl)lithium et en particulier du polyisoprényllithium ; pour celà, nous avons utilisé la spectrophotométrie U.V.. Un article récent[6] a permis de lever toutes les ambiguités concernant les ε et λ_{max}. En effet, le coefficient d'extinction molaire dépend de la concentration totale en polyisoprényllithium, phénomène qu'on a attribué aux associations de degré variable. On constate l'existence d'un point isosbestique à 290 nm et on a pu calculer avec précision le coefficient d'extinction molaire correspondant à cette largeur d'onde :

Polyisoprényllithium : λ_{max} = 270 nm

Solvant n-hexane $\quad$ $\varepsilon_{290\ nm}$ = (6,00 ± 0,05) 10^{+3} mole^{-1}.l.cm^{-1}

On a vérifié, par ailleurs, que l'absorption due à la chaîne polyisoprènique est négligeable à cette longueur d'onde.

REMARQUE :

Pour le polybutadiényllithium (71)

n-hexane λ_{max} = 275 nm $\varepsilon_{max} = 8{,}3.10^{+3}$ $mole^{-1}.1.cm^{-1}$

Et l'étude spectrophotométrique en fonction de la concentration n'a pas été publiée à ce jour.

6 - *SPECTRES DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE*

6-1) RMN ^{1}H

Les spectres de résonance magnétique nucléaire du proton destinés à l'identification des composés organiques ont été réalisés sur un appareil JEOL C-60.

Pour la détermination de la microstructure des polyisoprènes, les spectres du proton ont été réalisés sur les appareils JEOL PS-100 et VARIAN XL-100 équipés d'une sonde proton opérant en général en onde continue 100 MHz. Les solvants utilisés ont été le plus souvent : le benzène et le chloroforme deutériés. La température était de 60°C, les concentrations de 50 mg/ml à 100 mg/ml et le TMS a été utilisé comme référence interne.

6-2) RMN ^{13}C

Les spectres ^{13}C des différents polymères ont été réalisés sur les appareils JEOL PS-100 et VARIAN XL-100 fonctionnant à 25,15 MHz en ondes pulsées et en Transformés de Fourier.

Pour les polyisoprènes le solvant était le chloroforme deutérié et la température voisine de 60°C.

En ce qui concerne les copolymères éthylène-diène, le solvant utilisé a été le trichloro-1,3,5 benzène (solvant du polyéthylène) et la température choisie voisine de 130°C.

7 - *MESURES DES MASSES MOLECULAIRES*

7-1) LES POLYISOPRENES

Les mesures des masses moyennes en nombre $\overline{M}_n$ ont faite par osmométrie en utilisant un appareil MECHROLAB Model 501

Solvant : toluène - température : 35°C.

L'évaluation de la polymolécularité des masses moléculaires a été réalisé à l'aide d'un chromatographe à gel.perméable (WATERS ASSOCIATES) équipés d'un jeu de quatre colonnes (200 A, 10^{+3}, 10^{+4}, 10^{+5})

Solvant : THF - température : 25°C.

Le débit moyen a été fixé à 2 $ml.mn^{-1}$ et l'étalonnage effectué avec des polystyrènes standards fournis fournis par le constructeur. La concentration était voisine 7 mg/ml.

7-2) LES COPOLYMERS ETHYLENE-DIENE

Lorsque les copolymères sont solubles dans le T.H.F. à 25°C, les mesures de masses moléculaires sont réalisées au moyen de la C.P.G. selon la méthode décrite en 8-1.

Toutefois, certains échantillons se sont révélés insolubles (réf.43). La détermination des masses moléculaires moyennes a été alors réalisée au Centre de Recherches des Thermoplastiques de C.D.F. CHIMIE, qui possède une installation de C.P.G. travaillant dans le trichloro-1,3,5 benzène. Ils ont utilisé pour le calcul des masses un étalonnage universel Ln $|\eta|$ H = f(Ve) établi à partir de polyéthylènes linéaires fractionnés.

8 - *SYNTHESE DES AMORCEURS ORGANOLITHIENS*

On réalise l'addition de BuLi (généralement les isomères secondaire et tertiaire) sur des composés organiques comportant deux ou plusieurs

double-liaisons dans un solvant hydrocarboné, tel que l'hexane.

$$H_2C = \underset{\phi}{C}(CH_2)_n\text{-}\underset{\phi}{C} = CH_2 + x\ \text{ter-BuLi} \xrightarrow{\text{hexane}} \text{ter-Bu-}CH_2\text{-}\underset{\phi}{\overset{Li^+}{C}}(CH_2)_n\text{-}\underset{\phi}{\overset{Li^+}{C}}\text{-}CH_2\text{-ter Bu}$$

(I) (II)

Le diphényl-2,11 dodécadiène-1,11 donnerait avec le ter-BuLi le dilithio-4,13 diphényl-4,13 tétraméthyl-2,2,15,15 hexadécane.

Le bis(isopropènyl-4 phényl)-1,2 éthane donnerait de même le bis|(diméthyl-2,2 lithio-4 pentyl)-4 phényl|-1,2 éthane.

Enfin, le tris(isopropènyl-4 phényl)-1,1,1 éthane conduirait au tris|(diméthyl-2,2 lithio-4 pentyl)-4 phényl|-1,1,1 éthane.

Les méthodes de préparation sont analogues pour les différents composés.

Dans un ballon muni d'une cellule spectrophotométrique en quartz (chemin optique 0,5 cm, munie éventuellement d'une cale d'épaisseur allant jusqu'à 0,49 cm), on introduit la solution du composé I dans l'hexane (celle-ci a été séchée par des passages successifs sur des miroirs de sodium). La concentration du composé I est mesurée par spectrophotométrie dans l'UV (cf § 1-3-3-2). On ajoute alors la solution de ter-BuLi dans l'hexane, dont la concentration est cinq à dix fois celle du composé (I). Après rinçage des parois, on scelle en et on plonge l'appareil dans un bain thermostatique (à 30°C en général) suivant la température utilisée, la solution jaunit plus ou moins rapidement (quelques minutes à 30°C, puis, après quelques heures, un fin précipité rouge apparaît et se dépose au fond du ballon.

Après trois jours, à température ambiante, la réaction ne semble plus évoluer. L'appareil est alors prêt à être raccordé à celui permettant l'oligomérisation des diènes (cf § 9-2). La suspension s'écoulera facilement par le tube muni d'une joint fragile.

8-2- *MESURES CINETIQUES*

Bien que les réactions précédentes conduisent à la formation d'un précipité, il est possible de mesurer la densité optique de la solution dans les premiers instants de la réaction (plusieurs heures lorsque la température est relativement basse).

L'excès de BuLi masquant les transitions électroniques relatives aux composés (I), nous pouvons seulement suivre l'apparition de l'espèce (II), dont la transition électronique principale présente un maximum d'absorption au voisinage de 330 nm (voir Fig. 3).

L'étude cinétique a été réalisée avec l'appareil servant à la synthèse de l'amorceur (II). On a pensé, en effet, que le temps de la mesure (1 mn) à l'aide d'un spectrophotomètre U.V. VARIAN CARY 118 C) était suffisamment court, pour ne pas perturber la réaction.

On obtient ainsi une courbe $C = f(t)$ (C : concentration de l'espèce absorbant à 335 nm).

9 - *OLIGOMERISATION ET POLYMERISATION DE L'ISOPRENE AVEC LES AMORCEURS ORGANOLITHIENS MULTIFONCTIONNELS*

Le ballon contenant la suspension de l'amorceur, préparée comme il a été décrit dans le paragraphe 8-1 du présent chapitre, est raccordé à l'appareil dont le schéma est donné en annexe (Fig.30).

Cet appareil a été conçu pour réaliser deux opérations distinctes :

- l'isolement et la purification du composé précipité.
- l'amorçage en phase hétérogène de la polymérisation de l'isoprène (ou d'un autre diène).

9-1) PURIFICATION DES AMORCEURS ORGANOLITHIENS MULTIFONCTIONNELS
(il peut s'agir d'un des trois composés 1 2 et 3)

L'appareil est évacué, dégazé, puis scellé en 1. La suspension de l'amorceur est contenue dans le ballon A qui est mis en communica-

tion avec le reste de l'appareil par bris du joint fragile 2 .

On verse alors la suspension, qui vient se déposer sur le fritté (porosite n° 4) et le filtrat s'écoule dans le ballon B. On scelle en 3.

On procède alors à un lavage du précipité. Le ballon B est chauffé modéremment (40°C), l'hexane s'évapore, puis se condense sur les parois refroidies aux alentours du verre fritté. L'hexane pur entre à nouveau en contact avec le précipité et s'écoule à travers le fritté en entraînant toutes les espèces solubles.

On contrôle l'efficacité de cette opération à l'aide de la cellule U.V. dont est muni le ballon B. La constance de la densité optique à 335 nm nous indique que le lavage est terminé.

On scelle en 4 pour éliminer le ballon B.

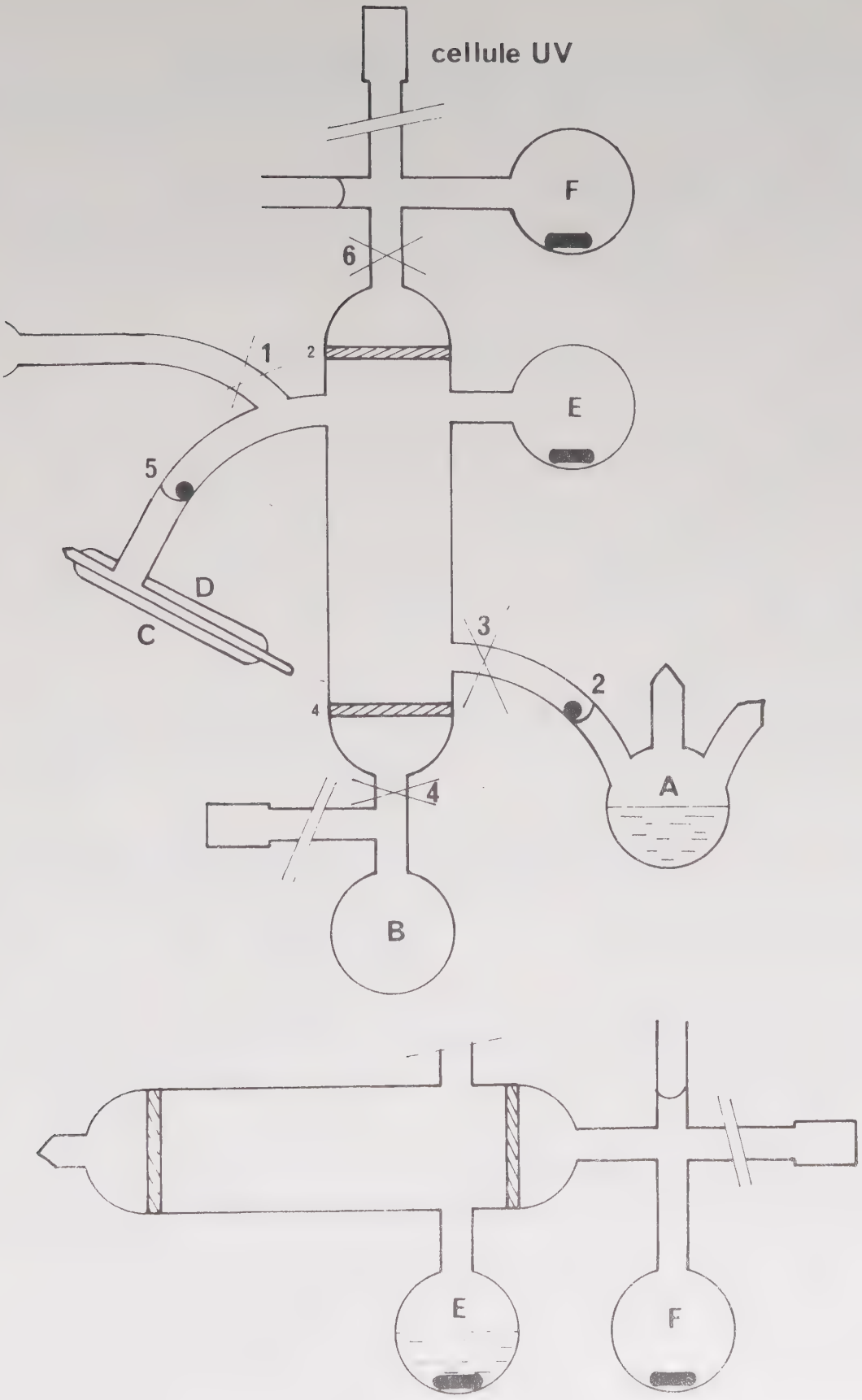
9-2) OLIGOMERISATION ET POLYMERISATION DE L'ISOPRENE

Après avoir cassé le joint fragile en 5, l'isoprène du tube D est distillé au contact du précipité. La suspension isoprène-amorceur est amenée dans le ballon E, en retournant l'appareil comme il est indiqué.

La température est ajustée à 15-20°C au moyen d'un bain extérieur thermostatique. Au bout d'une heure environ, on constate une solubilisation de l'amorceur et l'apparition d'une coloration jaune, caractéristique de la présence de polyisoprényllithium. On amène également de l'hexane (en C) de façon continue, afin de maintenir la viscosité de la solution à peu près constante.

Parvenu à une solution quasi-homogène, on peut transférer le contenu du ballon E vers le ballon F. La conversion n'est pas de 100 %, elle peut être achevée dans le ballon F, avant d'additionner une deuxième quantité d'isoprène.

Le verre fritté de porosité n° 2 permet d'arrêter les quelques particules du précipité qui n'ont pas réagi.


cellule UV
F
6
1
2
E
5
D
C
3
2
4
A
4
B
E
F

On mesure la concentration de polyisoprényllithium à l'aide de la cellule U.V. dont est muni le ballon F.

Après avoir scellé en 6,la solution contenue dans F peut être utilisée après conditionnement adéquate soit dans la copolymérisation avec le styrène, soit dans celle avec l'éthylène.

9-3) ISOLEMENT DES HOMOPOLYDIENES

On sait que les polydiènes sont très sensibles à l'oxydation. C'est pourquoi après les avoir isolés du milieu réactionnel par précipitation (méthanol) ou par évaporation du solvant, on redissout le polydiène, sommairement séché, dans un minimum de solvant (hexane) et on ajoute 1% en poids d'antioxydant (ici le topanol : (méthyl-2 phényl)-1 (méthyl)2-ol-4 ter butyl-5 phényl-1 (ter butyl-3 ol-4 phényl)-3 butane).

On évapore alors le solvant. Puis on sèche le polymère sous-vide primaire, puis sous vide secondaire. Il est conservé ainsi dans le dessicateur à l'abri de la lumière.

10 - *COPOLYMERISATION DE L'ETHYLENE SOUS PRESSION*

10-1) L'APPAREILLAGE

L'autoclave que nous avons utilisé (cf Fig. 31) est en acier 28 CN DT 18/12 et a été conçu par le bureau d'étude de la Société Ethylène-Plastique.

Cet appareil, ainsi que les éléments annexes, ont été testés et peuvent supporter des pressions jusqu'à 300 bars. La partie inférieure de l'autoclave, d'un volume égal à 1 litre, peut recevoir un bécher à paroi épaisse en pyrex, dans lequel on place une ampoule fragile de gros volume (contenance maximale 120 cm^3). Cette dernière renferme la solution de polydiényllithium qui amorcera la polymérisation de l'éthylène. Sous l'ef-

fet de la pression, l'ampoule implose et la solution passe dans le bécher. Un barreau aimanté recouvert de téflon permet l'homogénéisation de la solution.

La partie supérieure de l'autoclave comprend cinq accessoires

- une soupape d'éclatement tarée à 250 bars.
- un robinet à pointeau permettant l'évacuation de l'éthylène non réagi en fin de réaction.
- un robinet relié à un manomètre de précision gradué jusqu'à 160 bars au 2/5 de bar (BOURDON : modèle MTHP).
- un autre robinet faisant communiquer l'autoclave avec une série de deux tamis moléculaires (3 A et 13 X) destinés à la purification ultime de l'éthylène.
- une tubulure centrale permettant de faire coulisser un aimant solidaire d'une nacelle. Cette dernière contient une ampoule fragile renfermant l'agent complexant (la TMEDA).

10-2) DEROULEMENT D'UNE POLYMERISATION

Le tamis moléculaire ayant été préalablement régénéré par chauffage sous vide, le robinet B est fermé, isolant ainsi le circuit BG de l'autoclave.

Le bécher, le barreau aimanté et l'ampoule fragile contenant la solution d'amorceur sont soigneusement lavés et séchés avant d'être placés dans la partie inférieure de l'autoclave (E). L'ampoule contenant l'agent complexant est placée dans la nacelle, qui est alors introduite dans la tubulure centrale D, le tout étant maintenu de l'extérieur par un aimant puissant.

Les parties inférieure et supérieure de l'autoclave sont assemblées au moyen de huit écrous et boulons serrés à 12 kgf. au moyen d'une clé dynamométrique.

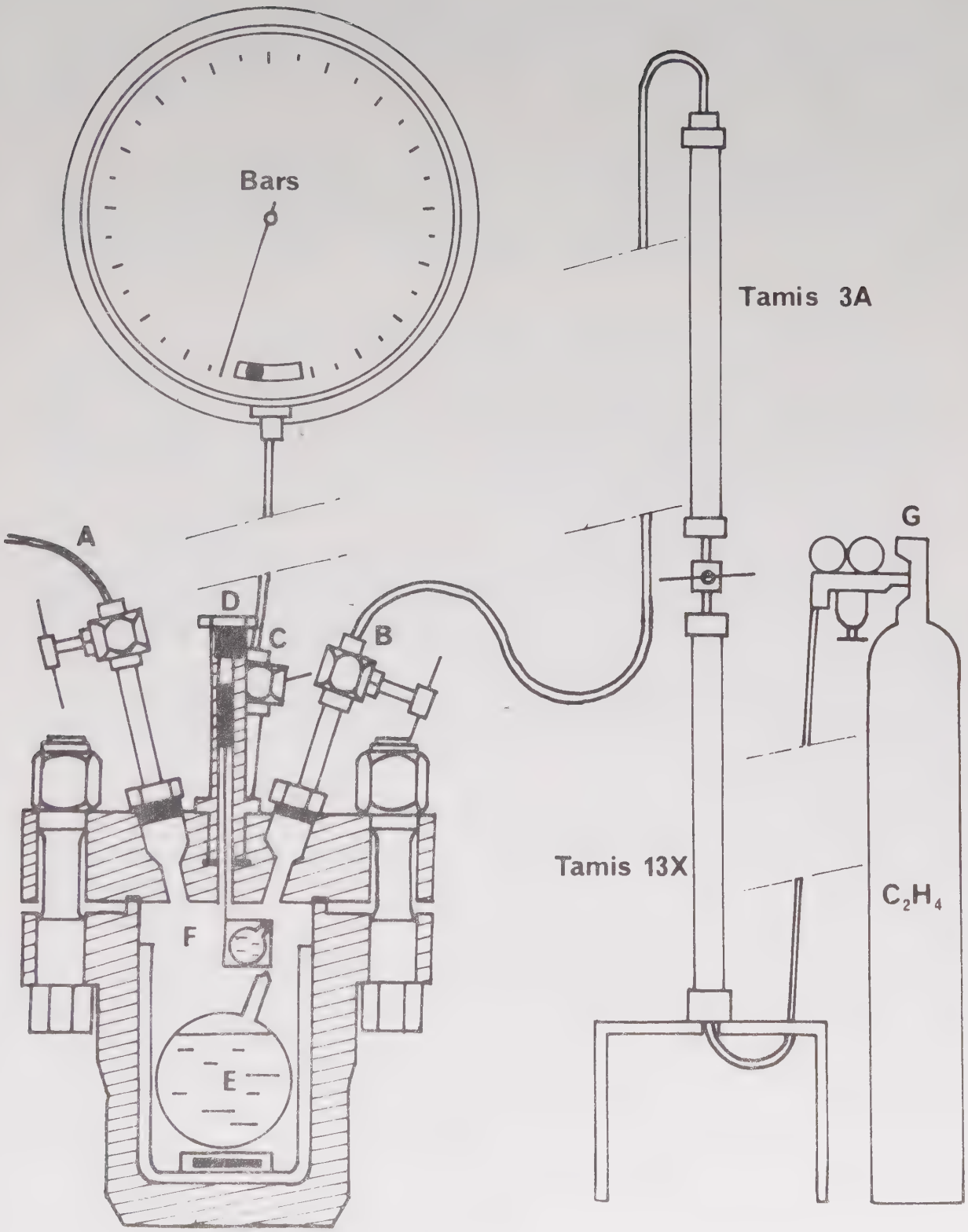


Fig. 31 : Autoclave pour la polymérisation anionique de l'éthylène sous pression

Le circuit BG étant maintenu isolé du reste de l'autoclave, l'appareil est évacué par l'intermédiaire de la vanne A reliée à une pompe primaire.

Un vide dynamique est maintenu pendant une demi-journée. La vanne A est ensuite fermée, le circuit BG ouvert et on purge ainsi plusieurs fois de suite l'autoclave avec de l'éthylène.

L'éthylène est alors introduit jusqu'à la pression maxima P permise par la bouteille d'éthylène (en général 70-80 bars) l'introduction se fait lentement pour permettre une bonne purification sur le tamis, l'ampoule (E) implose vers 8-9 bars. La dissolution de l'éthylène dans la solution est suivie à l'aide du monomère, et lorsque la pression se stabilise (P), on ferme le robinet B. La solution est saturée en éthylène et l'agent solvatant est introduit en descendant la nacelle jusqu'au niveau de la solution (la petite ampoule (F) contenant le TMEDA implose vers 13 bars en général).

A partir de cet instant la chute de pression observée correspond à une polymérisation de celui-ci.

En fin de manipulation l'autoclave étant à la pression finale Pf, l'éthylène résiduel est évacué. P_o - Pf correspond à la quantité d'éthylène polymérisé.

Pour de fortes teneurs en éthylène, le copolymère est généralement insoluble dans le milieu. On redissout le tout (la solution contient de nombreux débris de verre provenant de l'implosion des ampoules) dans le TCB à 130°C en présence d'antioxydant. On filtre la solution à chaud et on reprécipite ensuite dans le méthanol. Le polymère est séché et on reprécipite ensuite dans le méthanol. Le polymère est séché et conservé comme il a été dit plus haut, avant d'être analysé.

10-3) CONDITIONNEMENT DES "AMORCEURS" EN VUE DE LA COPOLYMERISATION AVEC L'ETHYLENE

Le transfert des produits conditionnés sous vide dans un système sous pression a posé un certain nombre de problèmes.

Ils ont été résolus en utilisant une ampoule de grande dimension (ϕ max. 73 mm) (cf ci-après), sur laquelle des joints de fragilité ont été aménagés pour assurer l'implosion de l'ampoule vers 10 bars.

Ces techniques ont l'inconvénient de réduire le volume disponible à 140 cm^3 (au lieu d'un litre) et de rendre très difficile le conditionnement des solutions de polymères vivants soit de fort poids moléculaire, soit très concentrées (> 20 g/l de polymère).

Dans les copolymérisations, amorcées par des polydiényllithiums, un prélèvement est effectué afin de permettre la caractérisation de la séquence centrale. D'autre part, la concentration du polydiényllithium est déterminée, juste avant scellement, par mesure de la densité optique de la solution à l'aide de la cellule U.V. 1 .

11 - *SYNTHESES*

11-1) DICHLORURES D'ADIPYLE ET DE SEBACYCLE

Dans un tricol de 2 l équipé d'une ampoule à brome, d'un agitateur et d'un réfrigérant, on verse une solution benzènique contenant 324 g d'acide sébacique (1,6 mole ; = 202 g) ou de tout autre diacide dont les noms sont indiqués en remarque. On verse ensuite lentement 381 g de chlorure de thionyle (M = 119 g, d_4^{10} = 1,655).

On chauffe pendant 6 h à reflux (t = 78°C). On distille ensuite l'excès de chlorure de thionyle et le benzène. Le rendement est quantitatif.

On peut utiliser le produit brut ou le distiller (Eb pour l'adichlorure d'adipyle).

Caractérisation par IR

ν(C = O) : 1.780 cm^{-1}

ν(C-Cl) : 720-680 cm^{-1}

Remarque : On prépare de même les dichlorures correspondants aux diacides facilement disponibles (de l'acide butanedioïque à l'acide décanedioïque inclus).

11-2) DIPHENYL-1,6 HEXADIONE-1,6 ET DIPHENYL-1,10 DECADIONE-1,10

Dans un tricol équipé d'une ampoule à brome, d'un agitateur rodé et d'un réfrigérant, on verse 1,07 mole de chlorure d'aluminium (145,5 g :M = 133 g) finement divisé et 250 cm^3 de benzène anhydre.

Après dissolution complète du chlorure d'aluminium, on ajoute lentement 116 g d'un des dichlorures préparés en 13-1, en maintenant la température au voisinage de 45°C. A la fin de l'addition, on maintient la température vers 50°C pendant six heures.

On laisse alors refroidir la solution, on hydrolyse par un mélange eau-glace (20 cm^3 d'acide chlorhydrique concentré). On précipite blanc apparait. On filtre et on lave à l'éther diéthylique (pour éliminer l'excès d'acide provenant de l'hydrolyse partielle du dichlorure). On sèche le produit.

Rdt = 80 %(m = 125 g)

F = 107°C (valeur pour le diphényl-1,6 hexadione

Spectre IR

ν(C=O) = 1.670 cm^{-1}

ν(=C-H) = 730-690 cm^{-1} bandes identiques à celles de l'acétophénone.

11-3) DIPHENYL-2,7 OCTADIENE-1,7 ET DIPHENYL-2,11, DODECADIENE-1,11

11-3-1) PREPARATION DU BROMURE DE TRIPHENYLMETHYLPHOSPHONIUM

On dissout 157,5 g de triphenylphosphine (M = 263 g ; 0,6 mole) dans 200 cm^3 de benzène anhydre. Ensuite, on ajoute lentement 45,5cm^3

de bromure de méthyle (m = 97 g ; 0,83 mole, qu'on a préalablement condensé.

L'addition se fait à -15°C.

On laisse revenir doucement à la température ambiante à la fin de l'addition et on agite pendant 72 h.

On recueille le précipité blanc, qui est lavé, en plusieurs fois avec 500 cm^3 de benzène chaud. On sèche dans une étuve à vide à 100°C avec P_2O_5 pendant 24 heures.

m = 235 g (M = 359 g).
Rdt = 99 %
F = 232-233°C.

11-3-1) SYNTHESE AU MOYEN DE LA METHODE CONVENTIONNELLE DE WITTIG

Dans un tricol d'un litre, muni en particulier d'une entrée de gaz afin d'effectuer toute la manipulation sous atmosphère d'azote, on ajoute lentement à une solution éthérée de n-BuLi, (0,2 mole) juste préparée auparavant 0,2 mole (72 g) de bromure de triphénylméthylphosphonium.

On obtient une solution rouge orangée qu'on agite 4 heures à température ambiante.

On ajoute ensuite 0,1 mole de dicétone en solution éthérée. On chaffe à reflux pendant 12 h et une nuit à température ambiante.

Le précipité (l'oxyde de triphénylphosphine) est éliminé par filtration et lavé. Les phases organiques sont rassemblées, séchées sur sulfate de magnésium. On évapore ensuite l'éther diéthylique. Le résidu est alors repris par de l'éther de pétrole (Eb = 30-75) et la solution est passée deux fois sur colonne d'alumine (pour éliminer la dicétone, n'ayant pas réagi).

On évapore l'éther de pétrole. Si le résidu est solide (cas du diphényl-2,11 dodécadiène-1,11), on le recristallise dans l'hexane à -50°C. Rdt = 15 %.

(Voir les caractéristiques physiques du produit à la fin du paragraphe 13-3-2).

11-3-2) REACTION DE WITTIG MODIFIEE SELON E. COREY [10]

Dans un tricol de 500 ml, équipé d'un septum, d'un réfrigérant et d'un barreau aimanté, on lave, avec du n-pentane, 0,10 mole d'hydrure de sodium (en suspension à 55 % dans l'huile).

On fait le vide et on purge plusieurs fois avec de l'azote U. On introduit alors 50 cm^3 de diméthylsulfoxide au moyen d'une seringue et on chauffe le mélange à 75-80°, jusqu'à ce que le dégagement de l'hydrogène cesse (environ 45 min.). La solution du carbanion méthylsulfuryle est refroidie à - 15°C et on ajoute alors 0,10 mole de bromure de triphénylméthylphosphonium dans 100 cm^3 de DMSO chaud. La solution d'ylure vire au rouge foncé, on agite 10 min. avant l'utilisation.

Pour terminer le réaction, (après addition de lacétone), on ajoute de l'eau et les diverses phases (aqueuse et organique) sontensuite extraites avec un hydrocarbure aliphatique. La purification du produit est ensuite identique à celle décrite au paragraphe 13-3-1 - Rdt ≃ 25 %.

13-3-3) PRINCIPALES CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DU DIPHENYL -2,11 DODECADIENE-1,11

Point de fusion F = 76°C

Spectre UV (dans l'hexane)

λ_{max} = 237 nm

$\varepsilon_{max} = 2{,}15.10^{+4}$ $mole^{-1}.l.cm^{-1}$

RMN ^1H (60 MHz) voir page (Figures 1 et 2).

Solvant $(CD_3)_2CO$, référence interne TMS.

L'intégration est en accord avec les valeurs attendues.

Les deux pics à 5,0 et 5,20 δ ppm/TMS sont relatifs aux protons vinyliques et ont des déplacements chimiques sensiblement identiques à ceux de l' α-méthylstyrène.

Analyse pondérale

Formule brute $C_{24}H_{30}$ M = 318 g

	%	C	H
Cal		90,57	9,43
trouvé		90,5	9,6

Remarque :

On peut obtenir en utilisant les mêmes modes opératoires le

-2,6 heptadiène-1,6
-2,7 octadiène-1,7
-2,8 nonadiène-1,8
-2,9 décadiène-1,9
-2,10 undécadiène-1,10

11-4) LE BIS-(ACEBOXY-4 PHENYL)-1,2 ETHANE [11]

On ajoute 157 g (2,0 moles, 142 cm^2) de chlorure d'acétyle dans 100 cm^3 de sulfure de carbone à 200 cm^3 de Cs_2 d'une suspension de chlorure d'aluminium (267 g, 2 moles) vigoureusement agitée.

On additionne ensuite goutte à goutte 0,05 mole de diphényl-1,2 éthane. L'addition dure une heure et se fait à - 15°C. On met ensuite au reflux pendant deux heures.

On distille alors le sulfure de carbone. Le mélange qui reste dans le ballon, est versé dans un bécher contenant un mélange eau-glace (avec 20 cm^3 d'acide chlorhydrique concentré).

On filtre la suspension, on lave à l'eau et on recristallise le précipité dans le dioxanne.

Rdt = 65 %
F = 167°C (litt = 163°C)

Le spectre RMN ^1H correspond bien au produit dont la formule est indiquée ci-dessus.

II-5) LE BIS-|(HYDROXY-2 PROPYL)-4 PHENYL|-1,2 ETHANE (12)

A 0,24 mole de bromure de méthylmagnésium en solution dans l'éther, on ajoute en 15 minutes 250 cm^3 d'une suspension dans le benzène de 26,6 g (0,1 mole) de bis-|(acétoxy-4 phényl)-1,2 éthane.

On chauffe à 35°C pendant 4 heures (avec un volume total de 500 cm^3 de benzène). La solution est alors refroidie, versée dans un mélange eau-glace contenant 24 g de chlorure d'ammonium. On recueille le précipité. On le sèche et on recristallise dans le benzène bouillant

Rdt ≃ 55 %
F ≃ 134°C (litt. : 134-136°C).

II-6) LE BIS-|(ISOPROPENYL-4 PHENYL|-1,2 ETHANE (12)

Deux méthodes peuvent être utilisées pour la déshydratation du bis |(hydroxy-2 propyl)-4 phényl|-1,2 éthane.

11-6-1) Le diol étant en solution diluée dans le benzène on fait une deshydratation acide avec de l'anhydride acétique en excès. On lave la phase benzénique jusqu'à neutralité. On sèche la phase organique. Puis on l'évapore pour obtenir le produit brut qu'on purifie par sublimation sous vide (200°C sur 10^{-3} mm de Hg).

Rdt = 50 %
F = 124°C (litt. 126°C)

Le spectre RMN ^1H présente une intégration correcte.

11-6-2) Le diol est déshydraté au cours d'une distillation azéotropique. On met en solution le diol dans des paraffines(Eb = 185-210°C), on ajoute de l'éthyléneglycol et quelques grammes de chlorure de lithium. On distille en tête les paraffines, puis le coeur qui est une solution du diol dans l'éthylène glycol.

Rdt ≃ 83 %.

11-7) LE TRIPHENYL-1,1,1 ETHANE

On ajoute 35 cm^3 de n-BuLi (solution 1,6 M dans l'hexane) et 18 cm^3 de TMEDA à une solution éthérée de 19,2 g de triphénylméthane (0,05 mole). La solution devient immédiatement rouge sang (t = 25°C).

On agite 10 mn, puis on additionne lentement à 0°C, 0,05 mole d'iodure de méthyle dans 50 cm^3 d'éther.

La solution se décolore immédiatement, on continue à agiter une heure. Puis en élimine l'iodure de lithium précipité et on le lave avec de l'éther. On rassemble les phases qu'on lave à l'eau acidulée (élimination de la TMEDA). On sèche la solution éthérée sur $CaCl_2$. On évapore et on recristallise deux fois dans l'éthanol.

Rdt ≃ 80 %
F = 94°C

11 - LE TRIS-(ACETYL-4 PHENYL)-1,1,1 ETHANE

Dans un tricol muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome, d'un barreau aimanté et d'une entrée d'azote (toute la manipulation doit être réalisée sous gaz inerte car les dérivés bromés se sont révélés être beaucoup plus hydrolysables que les dérivés chlorés), on ajoute 17,62 g de bromure d'aluminium dans 50 cm^3 de sulfure de carbone. On attend la dissolution complète. On maintient la température vers 10°C et on ajoute lentement 7,4 g du bromure d'acétyle. A la fin de l'addition, on chauffe à reflux 30 min. Puis on refroidit par un bain eau-glace et on ajoute alors une solution de Cs_2 contenant le triphényl-1,1,1 éthane. On agite 1 h à 0°C, puis on met au reflux pendant 2 heures encore.

On distille ensuite le sulfure de carbone, on hydrolyse avec de l'eau acidulée. Une huile épaisse surnage. On l'extrait avec du sulfure de carbone. On sèche et on évapore. On recueille alors une huile jaune très épaisse qui sera utilisée sans autre purification.

Rdt ≃ 60 % (sur le produit brut)
Caractérisation
ν(C=O) : 1.680 cm^{-1}

La RMN ^1H montre qu'on a un produit substitué en para et l'intégration est compatible avec trois motifs acétoxy par molécule.

11-9) LE TRIS-(ISOPROPENYL-4 PHENYL)-1,1,1 ETHANE

Ce produit est synthétisé d'une façon analogue à celle du diphényl-2-11 dodécadiène-1,11 (mode opératoire décrit en 11-3-2).

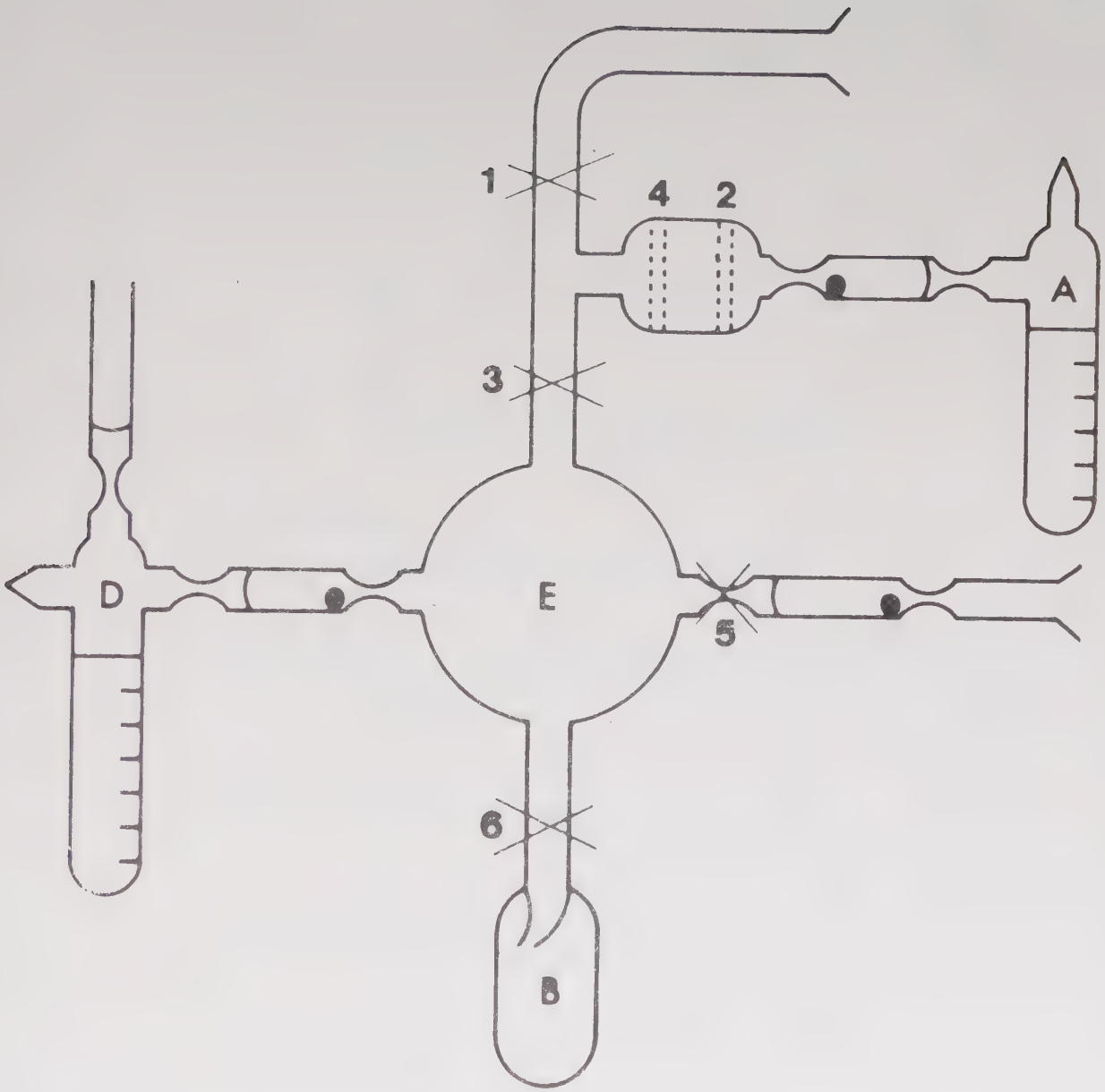


Fig 32 : Appareil pour distiller les Butyllithiums

BIBLIOGRAPHIE

(1) S. KRAUSE
J. of Polym. Sci., A-2,7, 249 (1969)

(2) S. KRAUSE
Macromolecules 3, 84 (1970)

(3) D.J. MEIER
J. of Polym. Sci. C, 26, 81 (1969)

(4) M. MATSUO
Japan Plastics 2 (3), 6 (1968)

(5) M. MATSUO, T. VENO, H. HORNIO, S. CHUJYO and H. ASI
Polymer, 9, 425 (1968)

(6) G. HOLDEN, E.T. BISHOP and N.R. LEGGE
J. of Polym. Sci. C, 26, 37 (1969)

(7) M. MORTON, J.E. Mc GRATH and P.C. JULIANO
J. of Polym. Sci. C, 26, 99 (1969)

(8) E. PEDEMONTE, G. DONDERO and G.C. ALFONSO
Polymer 16, 531 (1975)

(9) W.E. HANDFORD, J.R. ROLAND, H.S. YOUNG
US. Patent 2, 377, 779 (1945)

(10) A. W. LANGER Jr.
Trans. N.Y. Acad. Sci., 27, 741 (1965)

(11) A. W. LANGER Jr.
Am. Chem. Soc., Polym. Preprints 7, 132 (1966)

(12) A.W. LANGER Jr.
Adv. Chem. Ser. 130 1 ,(1974)

(13) HARRIS
J. of Polym. Sci., 8, 353 (1952)

(14) M.T. MELCHIOR, L.P. KLEMANN, T.A. WHITNEY and A.W. LANGER Jr.
Am. Chem. Soc., Polym. Preprints 13, 649 (1972)

(15) C.W. KAMIENSKI
Am. Chem. Soc., Polym. Preprints 13, 673 (1972)

(16) G.G. EBERHARDT and W.A. BUTTE
J. of Polym. Sci., Part A, 3, 3753 (1965)

(17) G.G. EBERHARDT and W.A. BUTTE
J. Org. Chem., 29, 2928 (1964)

(18) G.G. EBERHARDT and W.A. BUTTE
Am. Chem. Soc., Polymer Preprints, 7, 667 (1966)

(19) J.N. HAY, J.F. Mc. CABE et J.C. ROBB
J. Chem. Soc., Faraday Trans I, 68, 1227 (1972)

(20) F. RODRIGUEZ, M. ABADIE et F. SCHUE
European Polym. J., 12, 17 (1976)

(21) T. LANOYE
Thèse de 3ème Cycle - Paris (1975)

(22) A.W. LANGER Jr., N.J. WATCHUNG
U.S. Patent 3,450, 795 (1969)

(23) J.C. FALK, R.J. SCHLOTT
Die Angew. Makromol. Chem. 21, 17 (1972)

(24) D.J. KELLY, A.V. TOVOLSKY
J. of Am. Chem. Soc., 81, 1597 (1957)

(25) J.L. BINDER and H.C. RANSAW
Anal. Chem.,29, 503 (1957)

(26) A.Y. CHEN
Anal. Chem., 34, 1134 (1962)

(27) Y. TANAKA, Y. TAKENDRI, H. KOBAYASHI and H. TADOKORO
J. of Polym. Sci. A-2, 9, 43 (1971)

(28) QUANG-THO PHAM
J. of Polym. Sci., Polym. Letters, 8, 723 (1970)

(29) H.Y. CHEN
J. of Polym. Sci., Polym. Letters, 4, 891 (1966)

(30) R.S. STEARNS, L.E. FORMAN
J. of Polym. Sci., 41, 381 (1959)

(31) H.L. HSIEH
J. of Polym. Sci. A-1, 3, 181 (1965)

(32) S. BYWATER, D.J. WORSFOLD, A.F. JOHNSON
Can. J. Chem., 42, 2884 (1964)

(33) G. JENNER, J. HITZKE et M. MILLET
Bull. Soc. chim. Fr., 3, 1183 (1973)

(34) US Patent 3, 668, 263
US Patent 3, 725, 368

(35) J.M. ALVARINO, A. BELLO, G. GUZMAN
An. Quimica 70, 565 (1974)

(36) R.V. BASOVA, A.A. AREST YAKUBOVITCH, O.A. SOLOVYKH
N.V. DESYATORA, A.R. GANTMAKKER, S.S. MEDVEDEV
Dolkady, Akad. Nauk. SSSR, 149, 899 (1963)

(37) C.A. URANECK
J. of Polym. Sci., A-1, 9, 2273 (1971)

(38) G. JENNER
J. Macromol. Sci. Chem A-9, 1, 83 (1975)

(39) D. MARGERISON and J.P. NEWPORT
Trans. Farad. Soc., 59, 2058 (1963)

(40) D.J. WORSFOLD, S. BYWATER
J. Organometal. Chem. 10, 1, (1967)

(41) D.J. WORSFOLD and S. BYWATER
Can. J. Chem. 38, 1891 (1960)

(42) H.L. HSIEH
J. of Polym. Sci. A, 3, 163 (1965)

(43a) J.E.L. ROOVERS and S. BYWATER
Macromolecules 8, 251 (1975)
b) J.E.L. ROOVERS and S. BYWATER
Macromolecules 1, 328 (1968)

(44) A. GUYOT et J. VIALLE
J. of Polym. Sci., Polym. Letters 6, 403 (1968)

(45) A. GUYOT et J. VIALLE
J. Macro. Sci. A-4, 79, 107 (1970)

(46) M. MORTON, L.J. FETTERS, R.A. PETT
Macromolecules 3, 333 (1970)

(47) D.J. WORSFOLD and S. BYWATER
Macromolecules 5, 393 (1972)

(48) L.J. FETTERS and M. MORTON
Macromolecules 7, 552 (1974)

(49) H.L. HSIEH
J. Polym. Sci. A, 3, 173 (1965)

(50) M. MORTON, L.J. FETTERS, E.E. BOSTICK
J. Polym. Sci. C, 1, 311 (1963)

(51) S. BYWATER and D.J. WORSFOLD
Can. J. Chem. 45, 1821 (1967)

(52) A. GARTON and S. BYWATER
Macromolecules 8, 697 (1975)

(53) F. SCHUE, D.J. WORSFOLD and S. BYWATER
J. Polym. Sci., Part B, 7, 821 (1969)

(54) F. SCHUE, D.J. WORSFOLD and G. HOLLINGSWORTH
Macromolecules, 5, 389 (1972)

(55) J. BYWATER, D.J. WORSFOLD and S. BYWATER
Macromolecules, 3, 509 (1970)

(56) J. SLEDZ, B. KAEMPF et F. SCHUE
Die Makromol. Chem. 176, 459 (1975)

(57) A. ESSEL, R. SALLE, et QUANG THO-PHAM
J. Polym. Sci. A, 13, 1869 (1975)

(58) M. MORTON, R.D. SANDERSON and R. SAKATA
Macromolecules 6, 181 (1973)

(59) U.S. Patent 3, 388, 178

(60) KAMIENSKI
Symposium - Akron (1970)

(61) M. SZWARC, M. LEVY and R. MILKOVITCH
J. Am. Chem. Soc. 78, 2656 (1956)

(62) U.S. Patent 3, 287, 333 (1966)
Japanese Patent S 38-27 592 (1963)
U.S. Patent 3, 108, 994 (1963)

(63) S. AYANO and S. YABE
Polymer J. 1, 700 (1970)
(64) U.S. Patent 3, 078, 254 (1963)
U.S. Patent 3, 157, 604 (1964)

(65) L.J. FETTERS and M. MORTON
Macromolecules 2, 453 (1969)

(66) U.S. Patent 3, 208, 988 (1965)

(67) U.S. Patent 3, 668, 263
U.S. Patent 3, 725, 368

(68) D.P. WYMAN and T. ALTARES Jr.
Die Makromol. Chem. 72, 68 (1964)

(69) G. LATTERMANN et H. HOCKER
Die Makromol. Chem. 158, 191 (L972)

(70) S. BYWATER and D.J. WORSFOLD
J. of Organometal. Chem., 33, 273 (1971)

(71) H. GISSER and H.E. MERTWOY
Macromolecules, 2, 463 (1969)

(72) J. FURUKAWA and J. NISHIMURA
J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 14, 85 (1976)

(73) L.H. TUNG
J. Polym. Sci. 61, 449 (1962)

(74) D.N. CRAMOND, J.M. HAMMOND and J.R. URWIN
European Polym. J., 4, 451 (1968)

(75) H.E. ADAMS, K. FARHAT and B.L. JOHNSON
Ind. Eng. Chem. (Prod. Res. D v.) 5, 126 (1966)

(76) J.V. DAWKINS and M. HEMMING
Die Makromol. Chem. 176, 1777 (1975)

(77) H.W. DUCH and D.M. GRANT
Macromolecules 3, 165 (1970)

(78) Y. TANAKA and H. SATO
Polymer 17, 113 (1976)

(79) G.B. SAVITSKY and K. NAMIKAWA
J. of Phys. Chem. 68, 1956 (1964)

(80) W. GRONSK, N. MURAYAMA and H.J. CANTOW and T. HIYAMOTO
Polymer 17, 358 (1976)

(81) A.W. LANGER Jr., W.H. WATCHUNG
U.S. Patent 3, 450, 725

(82) "New rubber is backed by stars"
Chem. Week, June 11, 35 (1975)

(83) J. COMYN and K.J. IVIN
European Polym. J., 5, 587 (1969)

(84) D.N. BHATTACHARRYA, C.L. LEE, J. SMID and M. SZWARC
J. Phys. Chem. 69, 612 (1965)

(85) S. BYWATER, P. LACHANCE and D.J. WORSFOLD
J. Phys. Chem. 79, 2148 (1975)

(86) Y. MINOURA, K. SHIINA and H. HARADA
J. of Polym. Sci. A-1, 6, 559 (1968)

(87) A.W. LANGER Jr.
U.S. Patent 3, 536, 679

(88) P.J. FLORY
J. of Chem. Phys. 17, 223 (1949)

(89) RAINE, RICHARD and RYDER
Trans Faraday Soc. 41j,56 (1945)

(90) J.A. WATERS, G.A. MORTIMER, H.E. CLEMENTS
J. Chem. and Eng. Data, 15, 1, 174 (1970)

(91) ZHUZE and ZHURBA
Izvest. Akad. Nauk. SSSR Otdel Khim. Nauk 1960, 364

(92) J.N. HAY, D.S. HARRIS and M. WILES
Polymer 17, 613 (1976)

(93) F. RODRIGUEZ
Thèse d'Etat (Juillet 76) - Université de Montpellier.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES RELATIVES AU CHAPITRE III

-1) J. BARRIAC, M. FONTANILLE et P. SIGWALT
Bull. Soc. Chim. Fr. 3487 (1969)

-2) F. SCHUE, S. BYWATER
Bull. Soc. Chim. Fr. 271 (1970)

-3) R.AH. CASTLING, A.G. EVANS and N.H. REES
J. Chem. Soc. B, 519 (1966)

-4) J.R. URWIN and P.S. REED
J. Organometal. Chem., 15, 1-5 (1968)

-5) J.E.L. ROOVERS and S. BYWATER
Macromolecules 8, 251 (1975)

-6) J.E.L. ROOVERS and S. BYWATER
Polymer, 14, 594 (1973)

-7) A.F. JOHNSON and D.J. WORSFOLD
JPS Part A, 3, 449 (1965)

-8) J. MINOUX et Marc LENG
C.R. Acad. Sc. Paris 252, 18 (1961)

-9) Organic Syntheses, Vol. 40, p. 66

-10) R. GREENWALD, M. CHAYKOVSKY and E.H. COREY
J. Org. Chem. 28, 1128 (1963)

-11) G.J. SLOAN and W.R. VAUGHAN
J. Org. Chem., 22, 750 (1957)

-12) R.L. MARKUS
U.S. Patent 2, 957, 036 (1960)